ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FRÉMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieure en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chim. organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech.
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire
FUCHS, ingénieur en chef des mines; **DE FORCRAND**, professeur à la Faculté des sciences de Montpellier
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide-naturaliste au Muséum
MEUNIER (J.), docteur ès sciences, chef du trav. chim. à l'École Centrale; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Labor. municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand
PÉCHINAY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide-naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École Centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École Centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME VII — CHIMIE ORGANIQUE

5e FASCICULE

Acides organiques

3e *section.* — ACIDES ORGANIQUES A FONCTION COMPLEXE

(DEUXIÈME PARTIE)

Par M. A. Edme BOURGOIN

Professeur à l'École supérieure de pharmacie et à la Faculté de médecine de Paris
Directeur de la Pharmacie centrale des Hôpitaux, etc.

PARIS

Vve CH. DUNOD ET P. VICQ, ÉDITEURS

LIBRAIRES DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1894

ACIDES ORGANIQUES

PAR

M. Edme BOURGOIN

Professeur à l'École de pharmacie et à la Faculté de médecine de Paris

---

ACIDES A FONCTION COMPLEXE

ACIDES A HUIT ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

GÉNÉRALITÉS.

Les acides à huit équivalents d'oxygène à fonction complexe appartiennent les uns à la série grasse, les autres à la série aromatique.

Les premiers, qui sont généralement des *acides-alcools*, monobasiques et dialcooliques, se préparent soit au moyen des acides monobasiques correspondants, par l'intermédiaire d'un dérivé dibromé, soit en oxydant certains alcools polyatomiques. Nous y rangerons l'acide glyoxylique, qu'on a considéré comme un *acide-aldéhyde* appartenant à la série des acides à six équivalents d'oxygène. En raison de leur nature alcoolique, ils perdent aisément les éléments de l'eau sous diverses influences.

Les seconds, qui sont également monobasiques, comprennent des *acides-alcools*, des *acides-phénols* et des acides monobasiques *acides et phénols*, suivant que les substitutions ont lieu dans le noyau aromatique, dans la chaîne latérale ou dans les deux simultanément.

Ils prennent naissance dans plusieurs circonstances :

1° Au moyen des phénols. Les phénols monoatomiques $C^{2n}H^{2n-6}O^2$ peuvent être simplement oxydés ou transformés en acides sulfonés, qu'on décompose par la potasse fondante; on peut aussi fixer les éléments de l'acide carbonique sur les phénols diatomiques, de la même manière qu'on fixe cet anhydride sur les phénols monoatomiques :

$$C^{2n}H^{2n-6}O^2 + C^2O^4 = C^{2n+2}H^{2n-6}O^6,$$
$$C^{2n}H^{2n-6}O^4 + C^2O^4 = C^{2n+2}H^{2n-6}O^8;$$

2° Au moyen des acides à quatre, à six et à huit équivalents d'oxygène. Par exemple, on transforme les premiers en acides disulfonés, qu'on attaque ensuite par la potasse caustique; on fixe deux équivalents d'oxygène sur les seconds en détruisant par l'acide nitreux les acides amidés correspondants, ou en fondant avec la potasse les produits de substitution de leurs acides sulfonés. S'agit-il d'acides non saturés de la formule $C^{2n}H^{2n-10}O^8$, on les traite par l'amalgame de sodium, ou on les oxyde par le permanganate de potassium, etc.;

3° Au moyen des phénols diatomiques non saturés, qu'on oxyde à l'aide du permanganate. Tel est le cas de l'eugénol, qui fournit par oxydation de l'acide vanillique :

$$C^{20}H^{12}O^4 + 4O^2 = C^4H^4O^4 + C^{16}H^8O^8;$$

4° En combinant les aldéhydes avec les acides bibasiques, ou même acétoniques, en présence d'un déshydratant, comme l'anhydride acétique. Il en résulte des acides lactoniques, isomériques avec les acides bibasiques correspondants.

D'après Fittig, on peut passer d'une série à l'autre par une ébullition avec la soude à 10 pour 100. C'est ainsi que tous les acides β-γ, dérivés des acides paraconiques, sont transformés en acides bibasiques non saturés, homologues des acides itaconique, citraconique et mésaconique. Toutefois, la transformation isomérique n'est jamais complète, étant limitée par le changement inverse. Il y a en même temps fixation d'eau et formation d'acide β-hydroxylé, lequel intervient à son tour dans la réaction : par ébullition avec la soude, il perd de l'eau et se transforme en acide non saturé, surtout en acide α-β. Il est probable que la formation de l'acide β-hydroxylé constitue la première phase de la réaction, et que l'acide α-β dérive de ce corps intermédiaire.

Quoi qu'il en soit, les nouveaux acides α-β diffèrent de leurs isomères lactoniques en ce qu'ils fondent plus haut de 10 degrés environ, qu'ils sont généralement solides et bien cristallisés. L'acide sulfurique est sans action sur eux, tandis que les acides β-γ sont transformés intégralement en lactones γ. Traités par le permanganate, ils engendrent des acides hydroxylés stables, sans lactones, alors que les acides β-γ fournissent des acides qui donnent des oxylactones neutres.

Enfin, les acides non saturés α-β donnent avec le brome et l'acide bromhydrique des produits d'addition bien cristallisés, différents de ceux qu'on obtient avec les acides lactoniques; les dérivés monobromés de ces derniers se transforment en lactones par ébullition avec l'eau, tandis que les autres fournissent des carbures non saturés et des acides hydroxylés, identiques à ceux qu'engendre la transformation moléculaire des acides β-γ, en même temps qu'une portion de l'acide non saturé est régénérée.

La transformation des acides lactoniques (paraconiques) en acides bibasiques non saturés, homologues des acides itaconique, citraconique et mésaconique, par exemple, et la transformation inverse de ces acides en acides lactoniques rentrent dans les transpositions moléculaires qui s'observent dans les corps non saturés (Fittig).

CHAPITRE PREMIER

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{8}$.

I

ACIDE GLYOXYLIQUE.

Équiv... $C^4H^4O^8 = C^4H^2(O^2)(O^4) + H^2O^2 = C^4(H^2O^2)^2(O^4)$.
Atom... $C^2H^4O^4 = (OH)^2.CH.CO^2H$.

SYN. — *Acide glycoxylique.* — *Acide oxyglycollique.*

FORMATION. — CONSTITUTION.

Cet acide a été découvert en 1857 par Debus en faisant réagir lentement, à la température de 20-22 degrés, de l'alcool à 80 degrés, de l'eau et de l'acide nitrique fumant. C'est l'un des produits de l'oxydation régulière du glycol (Debus), de l'acide glycollique et du glyoxal :

$$C^4H^6O^4 + 3O^2 = C^4H^4O^8 + H^2O^2 ;$$
$$C^4H^4O^4 + O^2 = C^4H^4O^8 ;$$
$$C^4H^2O^6 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^8.$$

Il prend encore naissance dans les réactions suivantes :

1° Lorsqu'on oxyde la glycérine par l'acide nitrique (Heintz) ;

2° En chauffant avec de l'eau le dibromacétate d'argent (Debus) ou le dichloracétate (Beckurts et Otto) :

$$2C^4HAgCl^2O^4 + 2H^2O^2 = C^4H^4O^8 + 2AgCl + C^4H^2Cl^2O^4.$$

Grimaux conseille de chauffer pendant vingt-quatre heures, à 135-140 degrés, l'acide dibromacétique avec 20 parties d'eau ;

3° En réduisant l'acide oxalique par l'hydrogène naissant (Church) :

$$C^4H^2O^8 + H^2 = C^4H^4O^8.$$

On réalise cette transformation en faisant réagir le zinc et l'acide sulfurique sur l'oxalate de zinc ;

4° Dans la réaction du chlorure de carbone, C^4Cl^4, vers 120 degrés, sur l'éthylate de sodium, Fischer et Geuther ont obtenu du dichloracétate d'éthyle et de l'éthyl-glyoxalate de sodium, $C^{12}H^{11}NaO^8$, dernier corps que l'acide chlorhydrique bouillant dédouble en alcool et en acide glyoxylique :

$$C^{12}H^{12}O^8 + 2H^2O^2 = 2C^4H^6O^2 + C^4H^4O^8.$$

D'ailleurs, l'éther dichloracétique lui-même, chauffé à 120 degrés avec de l'eau, donne de l'alcool, de l'acide chlorhydrique et de l'acide glyoxylique.

Quelle est la nature de l'acide glyoxylique ? A l'origine, Debus lui a donné pour formule $C^4H^4O^8$ et l'a considéré comme un isomère de l'acide formique, dont il se rapproche par quelques-unes de ses propriétés; puis, après avoir étudié ses sels, il a adopté la formule $C^4H^2O^6$, ce qui en fait un *acide-aldéhyde*, analogue à l'acide pyruvique; mais il est à noter que, sauf le sel ammoniacal, tous les glyoxalates renferment de l'eau qui ne peut être éliminée sans décomposition ; en outre, l'acide libre retient deux équivalents d'eau, qu'on ne peut enlever sans amener la destruction de la molécule. D'autre part, d'après son mode de formation, l'acide glyoxylique est un acide dioxyacétique, ou, si l'on veut, un acide oxyglycollique, et voilà pourquoi Perkin et Duppa ont adopté la formule primitive, ce qui fait de l'acide glyoxylique un acide monobasique et dialcoolique, analogue à l'acide glycérique.

PRÉPARATION.

On verse successivement dans une éprouvette étroite, à l'aide d'un entonnoir effilé, 220 grammes d'alcool à 80 degrés, 100 grammes d'eau et 200 grammes d'acide nitrique fumant, en évitant le mélange des trois couches qui doivent rester superposées ; on abandonne le tout à lui-même pendant sept à huit jours, à une température de 20-22 degrés. Il se dégage lentement des produits gazeux, surtout formés d'éther nitreux. Le mélange, qui finit par devenir homogène, contient des acides nitrique, formique, acétique, glycollique et glyoxylique, des éthers et des aldéhydes; on l'évapore au bain-marie par portions de 25 à 30 grammes, jusqu'en consistance sirupeuse, on ajoute de l'eau, on sature par la craie et on filtre. En ajoutant à la solution neutre son volume d'alcool, il se fait un abondant précipité de sels calcaires, qu'on recueille, qu'on exprime et qu'on épuise par l'eau bouillante : les liqueurs aqueuses, par le refroidissement, abandonnent des cristaux de glyoxalate de calcium et l'eau mère en fournit une nouvelle quantité par concentration, tandis que le glycollate de chaux reste en solution. Décomposé par l'acide oxalique, le glyoxalate fournit l'acide libre qu'on obtient par concentration sous forme d'un liquide sirupeux, épais, facilement coloré en jaune, à réaction acide énergique.

PROPRIÉTÉS.

Obtenu en saponifiant par l'eau le dibromacétate d'argent, l'acide glyoxylique est susceptible de cristalliser en prismes clinorhombiques, ayant

pour formule $C^4H^4O^8$ (Perkin). Chauffé dans un tube, l'acide sirupeux bout et se volatilise en laissant un résidu charbonneux. A la distillation, la solution aqueuse donne d'abord de l'eau, puis un liquide acide qui renferme de l'acide glyoxylique; elle dissout l'oxyde d'argent, et même l'aniline en fournissant dans ce dernier cas un sel incolore, qui donne à l'ébullition un précipité brillant, de couleur orangée (P. et D.); avec la phénylhydrazine, il se fait un précipité caractéristique.

L'acide glyoxylique se comporte dans quelques réactions comme un aldéhyde et se rapproche, sous certains rapports, de l'acide formique; comme ce dernier, il dégage de l'oxyde de carbone lorsqu'on l'attaque par l'acide sulfurique. Oxydé par l'acide nitrique, il engendre de l'acide oxalique :

$$C^4H^4O^8 + O^2 = H^2O^2 + C^4H^2O^8.$$

Il dissout le zinc, sans dégager une quantité équivalente d'hydrogène, par suite de sa transformation partielle en acide glycollique :

$$C^4H^4O^8 + H^2 = H^2O^2 + C^4H^4O^6.$$

Il y a, en même temps, production d'acide oxalique.

A la manière des aldéhydes, il s'unit à l'ammoniaque, à l'hydrogène sulfuré, aux bisulfites alcalins; le perbromure de phosphore se convertit en bromure dibromacétique (P. et D.).

L'acide glyoxylique perd facilement de l'eau dans plusieurs réactions et paraît même susceptible de se polymériser. D'après Perkin et Duppa, lorsqu'on chauffe avec de l'éther, en vase clos, le bromoglycollate d'argent, ou le bromoglycollate de sodium à une température de 120-130 degrés, il se forme un corps amorphe, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau chaude, avec régénération d'acide glyoxylique. C'est un anhydride, ayant probablement pour formule $(C^4H^2O^6)^n$:

$$n(C^4H^2AgBrO^6) = n\,AgBr + (C^4H^2O^6)^n.$$

GLYOXYLATES.

Les glyoxylates ont été étudiés par Debus, qui leur donne pour formule C^4HMO^3; mais il est à noter qu'ils renferment de l'eau de cristallisation qu'on ne peut éliminer sans provoquer la décomposition. Toutefois, Debus a obtenu un sel ammoniacal ayant pour formule :

$$C^4H(AzH^4)O^6.$$

Le *glyoxalate d'ammonium* est en petits cristaux prismatiques, incolores, fournissant une solution aqueuse qui jaunit par concentration à chaud; cette solution donne des précipités blancs, cristallins, avec l'azotate d'argent et l'acétate de plomb.

En solution alcoolique, l'ammoniaque forme, dans une solution alcoolique d'acide glyoxylique, un précipité blanc d'amidoglycollate d'ammonium, soluble dans l'eau et incristallisable (Böttinger).

Le *glyoxylate de potassium*, $C^4H^3KO^8$, se prépare en saturant presque complètement l'acide libre avec du carbonate de potassium et en évaporant dans le vide la solution légèrement acide. En ajoutant de l'alcool au résidu sirupeux, il se sépare une couche oléagineuse, qui finit par se convertir en croûtes dures, déliquescentes, formées d'aiguilles concentriques.

Le *glyoxalate de baryum*, $C^4H^3BaO^8 + H^2O^2$, préparé en saturant l'acide par le carbonate de baryum, se dépose par concentration sous forme de petits cristaux qui se décomposent à 120 degrés en acide glycollique et oxalate de baryum :

$$2C^4H^3BaO^8 = C^4H^4O^6 + C^4Ba^2O^8 + H^2O^2.$$

Le *glyoxalate de calcium*, $C^4H^3CaO^8$, cristallise tantôt en prismes durs, tantôt en longues aiguilles très minces. Chauffé vers 180 degrés, il perd de l'eau et de l'acide carbonique ; il reste un résidu de carbonate, de glycollate et d'oxalate de calcium, accompagné d'une matière résineuse; à une température plus élevée, il exhale une odeur caramélique. Il se dissout à 8 degrés dans 177 parties d'eau et le soluté est précipitable par l'alcool.

La solution aqueuse ne précipite ni les sels de baryum, ni ceux de cuivre et d'argent. L'acétate de plomb y produit un précipité cristallin, soluble dans l'acide acétique. Avec l'eau de chaux, il se précipite un sel basique, floconneux, qui se décompose rapidement à l'ébullition en laissant déposer de l'oxalate de calcium, tandis qu'il reste du glycollate en dissolution.

Les eaux mères qui fournissent le glyoxalate de calcium, dans la préparation de l'acide libre, laissent parfois déposer un sel double, cristallin, formé de glycollate et de glyoxalate de calcium, ayant pour formule :

$$2C^4H^3CaO^8 + C^4H^3CaO^6.$$

On connaît une combinaison avec le lactate de calcium.

Lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées de glyoxalate d'ammonium et de chlorure de calcium, il se produit une gelée transparente, qui se transforme peu à peu en cristaux contenant six équivalents de glyoxalate de calcium et quatre molécules d'ammoniaque; ce composé se forme encore lorsqu'on ajoute simplement de l'ammoniaque à une solution concentrée et chaude de glyoxalate de calcium.

Délayé dans de l'eau et traité par un courant de gaz sulfureux, le glyoxalate de calcium se dissout et le soluté, évaporé au bain-marie, laisse déposer des cristaux ayant pour composition :

$$C^4H^3CaO^8 + S^2HCaO^6 + 2H^2O^2.$$

Les eaux mères renferment de l'acide glyoxylique.

Le *sel de zinc*, $C^4H^2Zn^2O^8 + H^2O^2$, est un précipité blanc, cristallin, qu'on obtient par double décomposition, avec l'acétate de zinc et une solution concentrée de glyoxalate de chaux.

Il se dissout difficilement dans l'eau, facilement dans la potasse caustique, les acides acétique et chlorhydrique.

Le *sel de plomb*, $C^4H^2Pb^2O^8$, est un sel basique, qui se précipite lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb au sel de calcium. Il se combine à l'ammoniaque.

Le *sel d'argent*, $C^4H^3AgO^8$, est une poudre blanche, cristalline, qui se forme en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution de glyoxate d'ammonium.

Les glyoxalates se combinent avec les sulfites alcalins. Lorsqu'on mélange une solution concentrée de sulfite acide de sodium avec une solution sirupeuse d'acide glyoxylique, il finit par se déposer de petits cristaux confus, constituant une combinaison de glyoxylate acide et de sulfite acide de sodium :

$$C^4HNaO^6 + S^2NaO^6.$$

Lorsqu'on ajoute du cyanure de potassium pur, en poudre, à de l'acide glyoxylique, il se forme un corps insoluble dans l'alcool, sans doute une cyanhydrine potassique, dont la solution aqueuse, traitée à chaud par la baryte, fournit un précipité de carbonate de baryum et de tartronate de baryum (Böttinger).

L'hydrogène sulfuré réagit sur les glyoxylates, notamment sur le sel d'argent; mais la réaction manque de netteté. Il paraît se former de l'acide thioglycollique et de l'acide thiodiglycollique (B.).

Un mélange d'acides glyoxylique et cyanhydrique, en présence de l'acide chlorhydrique, engendre du sel ammoniac, de l'acide oxalique et de l'acide glycollique (B.).

ACIDE DIÉTHYLGLYOXYLIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^8 = C^4H^2(C^4H^5)^2O^8$.
Atom... $C^6H^{12}O^4 = CH(OC^2H^5)^2CO^2H$.

L'éther correspondant se forme, d'après Perkin, lorsqu'on chauffe à 120 degrés l'acide glyoxylique avec de l'alcool absolu. Pinnet et Klein ont signalé sa présence dans les produits de l'action du gaz chlorhydrique sur une solution d'acide cyanhydrique dans l'alcool absolu.

Pour le préparer, Schreiber fait tomber goutte à goutte 18 parties d'acide dichloracétique dans un mélange liquide formé de 90 parties d'alcool absolu et de 10 parties de sodium ; on fait bouillir pendant une heure, on distille dans un courant d'hydrogène, et le résidu est repris par de l'eau acidulée pour séparer un corps brunâtre. Après filtration, on neutralise par le carbonate sodique, on évapore à sec et l'on reprend par de l'alcool absolu bouillant. A l'évaporation, il reste une masse visqueuse contenant du diéthoglyoxylate de sodium :

$$C^4H^2Cl^2O^4 + 3C^4H^5NaO^2 = 2NaCl + C^4H^6O^2 + C^4HNa(C^4H^5)^2O^8.$$

On chauffe ce sel, pendant sept à huit heures, avec son poids d'iodure d'éthyle, d'abord à 100 degrés, puis à 130 degrés. Le produit de la réaction est repris par l'éther, on évapore, on enlève l'acide libre par le zinc et l'on distille au bain-marie. Après dessiccation au chlorure de calcium, on recueille à la distillation fractionnée d'abord de l'éthylglycollate d'éthyle, puis de l'éther diéthoglyoxylique. Ce dernier bout à 199 degrés; c'est un liquide assez réfringent, à saveur brûlante, doué d'une odeur de fruits; sa densité à 18 degrés est de 0,994. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Traité par la potasse alcoolique, il se convertit en acide diéthylglyoxylique, fusible à 76°,5. L'existence d'un éther diéthylglyoxylique est en accord avec la formule $C^4H^4O^8$ de l'acide glyoxylique.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE GLYOXYLIQUE.

Beckurts et Otto. — Action de la chaleur et de l'eau sur les sels d'argent des acides halogénés. *Soc. chim.*, XXXVI, 444.
Böttinger. — Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide glyoxylique. *Soc. chim.*, XXX, 190.
— Action de l'aniline sur l'acide glyoxylique. *Ibid.*, XXXII, 199.
— Contribution à l'étude de l'acide glyoxylique. *Ibid.*, 415.
Church. — Métamorphoses de l'acide oxalique. *Ann. chim. et phys.* [4], 1, 126.
Debus. — Sur quelques produits d'oxydation de l'alcool. *Ann. chim. et phys.*, XLIX, 216. — *Ibid.*, LII, 114.
— Oxydation du glycol. Glyoxylates. *Ibid.*, LVI, 336.
— Faits pour servir à l'histoire de l'acide glyoxylique. *Ibid.*, LXVIII, 494. — *Soc. chim.*, XXIV, 181.
Duppa et Perkin. — Sur la constitution de l'acide glyoxylique. *Soc. chim.*, X, 254.
Fischer et Geuther. — Formation de l'acide glyoxylique. *Jahresb.*, 316 (1864).
Grimaux. — Synthèse de l'allantoïne. *Soc. chim.*, XXVI, 482.
Heintz. — Oxydation de la glycérine par l'acide nitrique. *Soc. chim.*, XIII, 433.
Perkin. — Sur les acides dibromacétique et glyoxylique. *Soc. chim.*, XXIV, 180.
Pinner et Klein. — Acide diéthylglyoxylique. *Soc. chim.*, XXXII, 195.
Schreiber. — Sur l'éther diéthoglyoxylique. *Soc. chim.*, XIII, 519.
Wurtz. — Sur la basicité des oxydes. *Ann. chim. et phys.*, LVI, 342.

II

ACIDES $C^6H^6O^8$.

En 1857, Debus découvrit l'acide glycérique ordinaire en oxydant la glycérine au moyen de l'acide nitrique; peu de temps après, Socoloff trouvait le même corps sans connaître les expériences de Debus. Il paraît exister un isomère, mais on ne connaît jusqu'ici que son dérivé trichloré, l'acide isotrichloroglycérique.

I

ACIDE GLYCÉRIQUE ORDINAIRE.

Equiv... $C^6H^6O^8 = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4)$.
Atom... $C^3H^6O^4 = OH.CH^2.CH(OH).CO^2H$.

Syn. — *Acide αβ-glycérique.*

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Dans l'oxydation ménagée de la glycérine par l'acide nitrique (Debus, Sokoloff);

2° Lorsqu'on chauffe à 160 degrés la glycérine avec de l'eau bromée (Barth);

3° Dans la décomposition spontanée de la nitroglycérine (Müller et Warren de la Rue);

4° En fixant les éléments de l'eau sur l'acide oxyacrylique (Mélikoff) :

$$C^6H^4O^6 + H^2O^2 = C^6H^6O^8.$$

La fixation d'une molécule d'eau a lieu facilement, même à la température ordinaire, ce qui semble indiquer que l'acide oxyacrylique de Mélikoff est le premier anhydride interne de l'acide glycérique, au même titre que le glycide est l'anhydride de la glycérine. D'ailleurs, en traitant par l'oxyde d'argent l'acide α-chloréthylenlactique ou l'acide β chlorolactique, on arrive au même résultat; il en est de même avec l'acide αβ-dibromopropionique (Beckurts et Otto), en passant par l'acide bromolactique :

$$C^6H^2(HBr)^2O^4 + AgHO^2 = C^6H^2(H^2O^2)(HBr)O^4 + AgBr;$$
$$C^6H^2(H^2O^2)(HBr) + AgHO^2 = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)O^4 + AgBr.$$

Le procédé de Debus pour la préparation de l'acide glycérique a été modifié par Mulder ainsi qu'il suit : On introduit dans une éprouvette 50 grammes de glycérine étendue de son poids d'eau, et l'on ajoute à l'aide d'un entonnoir 50 grammes d'acide azotique fumant; après trois ou quatre jours, alors que le mélange s'est effectué, on concentre aux trois quarts au bain-marie. On réunit le produit de dix-huit opérations semblables, on ajoute 11 litres d'eau, puis 2^{kg},400 de carbonate de plomb; après vingt-quatre heures, on chauffe à 65 degrés, on décante, et, par le refroidissement, il se dépose des cristaux de glycérate de plomb. 1 kilogramme de glycérine fournit environ 500 grammes de ce sel, lequel fournit l'acide libre lorsqu'on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

Börnstein ajoute à une solution aqueuse et bouillante de glycérine de l'oxyde de mercure et de l'hydrate de baryum, jusqu'à ce que le premier de ces corps

ne réagisse plus; la liqueur filtrée est précipitée par le gaz carbonique, puis concentrée au bain-marie, ce qui fournit un liquide épais, qu'on lave à l'alcool fort. On ajoute de l'eau, on détermine sur un échantillon la teneur en baryum, et, en ajoutant une quantité d'eau calculée d'acide sulfurique, il reste une solution d'acide glycérique pur.

Le rendement est de 45 pour 100 du poids de la glycérine.

Frank a réalisé la synthèse de l'acide glycérique en partant de l'aldéhyde monochloré, qu'on transforme en acide β-chlorolactique avec l'acide cyanhydrique, en présence de l'acide chlorhydrique.

PROPRIÉTÉS.

L'acide glycérique libre est sous forme d'un sirop épais, incolore, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé à 100 degrés, il perd une molécule d'eau pour engendrer un anhydride mou, caustique, que les alcalis ramènent à l'état de glycérates; à la distillation sèche, il donne d'abord de l'eau, puis les acides formique, acétique, pyruvique et pyrotartrique; en dernier lieu, les acides $C^{16}H^6O^8$ et $C^{12}H^{10}O^{12}$; en les distillant avec le sulfate acide de potasse, on obtient surtout de l'acide pyruvique, $C^6H^4O^6$. La potasse concentrée bouillante le scinde en acides oxalique et lactique, tandis que la potasse fondante fournit les acides formique et acétique (Debus).

Il est vivement attaqué par l'iodure de phosphore avec production d'acide β-iodopropionique (Beilstein). En le traitant par le perchlorure de phosphore et en reprenant le produit par l'alcool, Wichelaus avait cru obtenir de l'éther monochloropropionique; mais Werigo et Okulitsch n'ont obtenu qu'un chlorure, que l'air humide change en acide dichloropionique et qu'une grande quantité d'eau transforme en acides chlorolactique et glycérique.

L'acide glycérique est sans action sur le plan de polarisation de la lumière polarisée; cependant il paraît être inactif par compensation. En effet, le glycérate d'ammonium, additionné d'infusions nutritives et de *Penicillium glaucum*, fournit au bout de quelques semaines une solution lévogyre (Lewkowitsch). Le sel de calcium, dans certaines conditions, fournit un acide dextrogyre.

GLYCÉRATES.

L'acide glycérique est un acide monobasique et dialcoolique; aussi sa chaleur de neutralisation totale est-elle notablement inférieure à celle des acides non hydroxylés. Voici les chiffres trouvés par Gal et Werner :

$C^6H^6O^8$(106gr + 16lit eau) + NaO(2lit).......	11Cal,334 (20°);
— — + 2NaO...........	12Cal,127 (21°).
Total...........	23Cal,461

Les glycérates cristallisent facilement; ils sont solubles dans l'eau, parfois

dans l'alcool, mais non dans l'éther. Ils se distinguent des pyruvates parce qu'ils ne sont pas réduits par les sels ferreux. Ils répondent à la formule $C^6H^5MO^8$ et retiennent le plus souvent de l'eau de cristallisation.

Le *glycérate d'ammonium*, $C^6H^5(AzH^4)O^8$, est en beaux prismes déliquescents, perdant facilement de l'ammoniaque ; on l'obtient par double décomposition avec le glycérate de calcium et l'oxalate d'ammonium (Debus).

Le *glycérate acide de potassium*, $(C^6H^6O^8 + C^6H^5KO^8)$, qui cristallise en fins prismes, se prépare en divisant en deux parties égales une solution d'acide glycérique, saturant exactement l'une d'elles par le carbonate de potassium et ajoutant l'autre.

Le *sel de baryum*, $C^6H^5BaO^8$, est en lamelles groupées concentriquement ; il est soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool (Sokoloff).

Le *sel de strontium*, $C^6H^5StO^8$, qui se produit par saturation directe, se dépose d'une solution alcoolique en cristaux groupés, peu solubles dans l'eau froide (Garzarolli, Thurnlak).

Le *sel de calcium*, $C^6H^5CaO^8 + H^2O^2$, est en petits cristaux brillants, microscopiques, paraissant constituer des tables rhomboïdales. A 135 degrés, il perd son eau de cristallisation ; vers 175 degrés, il se décompose et se boursoufle beaucoup. Il est facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il réduit à chaud l'azotate d'argent. Mis en fermentation avec de l'eau de foin non bouillie, il fournit des traces d'alcool, du formiate, de l'acétate, du butyrate et du succinate de calcium (Fitz). D'après Frew et Frankland, lorsqu'on le fait fermenter en présence du *Bacillus æthacetus*, la moitié de l'acide glycérique est détruite, l'autre constituant un isomère dextrogyre à l'état de sel calcique. L'acide libre est un sirop incristallisable ; chauffé longtemps, il donne un précipité, probablement un polymère, et le soluté est lévogyre.

Le *sel de calcium*, qui a pour formule :

$$C^6H^5CaO^8 + H^2O^2,$$

donne une solution aqueuse lévogyre :

$$[\alpha]_D = -12°,09.$$

Il est constitué par des prismes clinorhombiques, avec facettes hémiédriques, ayant l'axe de symétrie pour axe d'hémiédrie.

En résumé, l'acide glycérique ordinaire se comporte exactement comme l'acide racémique, certains ferments pouvant le dédoubler en détruisant l'un des deux composants actifs pour laisser subsister l'autre.

Le *glycérate de magnésium*, $2C^6H^5MgO^8 + 3H^2O^2$, obtenu en saturant l'acide libre par l'hydrate de magnésie, se dépose par concentration en petits cristaux étoilés, efflorescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool (G.).

Le *glycérate de zinc*, $2C^6H^5ZnO^8 + H^2O^2$, constitue des cristaux confus, très solubles dans l'eau. Il devient anhydre à 140 degrés.

Le *glycérate de plomb*, $C^6H^5PbO^8$, est un sel anhydre, formé de croûtes dures, cristallines, peu solubles à froid.

Le *glycérate de cuivre* se prépare en traitant une solution bouillante du sel précédent par une quantité équivalente de sulfate de cuivre.

Il est en petits cristaux bleu foncé, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool. La potasse le précipite incomplètement; à l'ébullition dans l'eau, il laisse déposer de l'oxyde cuivreux.

Le *glycérate de manganèse*, $2C^6H^5MnO^8 + 3H^2O^2$, qui s'obtient comme le précédent, est en cristaux groupés, durs, brillants, fondant vers 120 degrés en se décomposant.

Le *glycérate d'argent*, $C^6H^5AgO^8$, cristallise dans l'eau en prismes microscopiques, insolubles dans l'alcool (Mélikoff).

Anhydride glycérique.

Équiv... $C^6H^4O^6$.
Atom... $C^3H^4O^3$.

D'après Sokoloff, lorsqu'on conserve pendant plusieurs mois l'acide glycérique en évaporant sa solution à 100 degrés, il se produit peu à peu une substance incolore, confusément cristalline, insoluble dans l'alcool et l'éther, difficilement soluble dans l'eau bouillante, qui la laisse déposer en longues aiguilles. Chauffée à 250 degrés, elle se décompose en répandant une odeur très prononcée, rappelant celle des vapeurs de l'acide tartrique. L'eau bouillante, ou mieux un lait de chaux, la transforment lentement en acide glycérique, ou en un sel de chaux ayant pour formule $C^6H^5CaO^8 + H^2O^2$.

II

ACIDE ISOGLYCÉRIQUE.

Équiv... $C^6H^6O^8$.
Atom... $C^3H^6O^4 = CH^3.C(OH)^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide αα-glycérique.*

Cet acide n'est pas connu à l'état de liberté; mais Schreder a obtenu son dérivé trichloré, l'acide isotrichloroglycérique.

On ajoute peu à peu 14 parties d'acide chlorhydrique à 3 parties de chlorate de potassium et 1 partie d'acide gallique, dissous dans 70 parties d'eau à 90 degrés; le mélange se colore en rouge, puis se décolore avec un vif dégagement de gaz carbonique; on l'épuise par l'éther, qui laisse à l'évaporation un liquide sirupeux, dégageant des vapeurs irritantes de pentachloracétone, pour laisser déposer finalement des cristaux aiguillés, qu'on purifie par cristallisation.

Le même corps a été obtenu par Claisen et Antweiler, en saponifiant le cyanure de trichloracétyle par l'acide chlorhydrique :

$$C^6Cl^3O^2Az + 3H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^3Cl^3O^8.$$

Il se forme d'abord l'amide correspondant, qu'on chauffe à 100 degrés, en tubes scellés, avec six à huit fois son poids d'acide chlorhydrique (D = 1,16). On épuise le produit de la réaction par l'éther et on purifie l'acide par cristallisation dans le chloroforme bouillant.

L'acide isotrichloroglycérique cristallise en petites aiguilles, incolores, fusibles à 102 degrés ; il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial, l'acétone, et à chaud, dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone. Il réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal. Il se dédouble facilement sous l'influence des alcalis en chloroforme et en acide oxalique :

$$C^6H^3Cl^3O^8 = C^2HCl^3 + C^4H^2O^8.$$

Toutefois, en opérant à basse température, il y a formation de sels alcalins. A chaud, il est réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, avec production d'acide lactique.

Les *sels de calcium* et *de baryum* cristallisent en aiguilles peu solubles dans l'eau, décomposables à l'ébullition. Ils sont anhydres lorsqu'on les dessèche sous la cloche sulfurique.

D'après Claisen et Antweiler, l'*acide trichloracétylcarbonique* de Hofferichter n'est autre chose que de l'acide trichloroglycérique impur.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES GLYCÉRIQUES.

Antweiler et Claisen. — Synthèse de l'acide isotrichloroglycérique. *Soc. chim.*, XXXVI, 161.

Barth. — Action de l'eau bromée sur la glycérine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXIV, 341.

Beilstein. — Préparation de l'acide glycérique. *Rép. de chim. pure*, 179 (1862).

Börnstein. — Préparation de l'acide glycérique pur. *Soc. chim.*, XLVI, 346.

Debus. — Action de l'acide nitrique sur la glycérine : acide glycérique. *Ann. chim. et phys.* [3], LIII, 365.

Fitz. — Sur les fermentations par les schizomycètes. *Soc. chim.*, XXXII, 191.

Frank. — Synthèse de l'acide glycérique. *Liebig's Ann. chim.*, CCVI, 340.

Frankland et Frew. — Fermentation du glycérate de calcium. *Soc. chim.*, VII, 211.

Gal et Werner. — Chaleur de neutralisation de l'acide glycérique. *Soc. chim.*, XLVII, 163.

Garzarolli-Thurnlak. — Sur quelques glycérates. *Soc. chim.*, XXVII, 412.

Hofferichter. — Synthèse d'acides acétoniques. *Soc. chim.*, XXX, 123 ; XXXV, 118.

Lewkowitsch. — Sur les acides glycérique et lactique optiquement inactifs. *Soc. chim.*, XLII, 472.

Mélikoff. — Sur l'acide oxyacrylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 577, 579.

Moldenhauer. — Action de la chaleur sur l'acide glycérique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CV, 1.

Mulder. — Préparation de l'acide glycérique. *Soc. chim.*, XXVIII, 266.

Muller et Warren de la Rue. — Décomposition de la nitroglycérine. *Rép. de chim. pure*, 226 (1859).

Schreder. — Décomposition de quelques combinaisons aromatiques par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique. *Soc. chim.*, XXIV, 553.

Sokoloff. — Oxydation de la glycérine par l'acide nitrique. *Ann. chim. et phys.* [3], LIV, 95. — Anhydride glycérique. *Soc. chim.*, XXIX, 375.

Tutton. — Forme cristalline du sel de calcium de l'acide glycérique droit. *Soc. chim.* [3], VI, 178.

Werigo et Mélikoff. — Acides monochlorolactique et dichloropropionique. — Dérivés de l'acide glycérique. *Soc. chim.*, XXXIII, 478.
Werigo et Tanatar. — Acides fumarique et maléique inactifs, dérivés de l'acide glycérique. *Soc. chim.*, XXIV, 195.
Werigo et Werner. — Éther dichloropropionique dérivé de l'acide glycérique. *Soc. chim.*, XXI, 314.
Wichelhaus. — Action du perchlorure de phosphore sur les acides organiques. *Soc. chim.* V, 375.

III

ACIDES DIOXYBUTYRIQUES.

Équiv... $C^8H^8O^8$.
Atom... $C^4H^8O^4$.

Traités par l'oxyde d'argent, les acides butyriques dibromés se transforment en acides dioxybutyriques, acides monobasiques et dialcooliques ; ils se forment encore par simple fixation d'eau sur les acides glycidiques.

En faisant réagir la baryte caustique sur l'acide dibromobutyrique ordinaire, Eghis et Petrieff ont préparé un acide bromoxybutyrique, que l'oxyde d'argent transforme en acide dioxybutyrique. Ce dernier est un liquide huileux, lourd, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, que l'oxyde d'argent en excès finit par détruire avec production d'acide oxalique.

Le *sel de calcium*, $C^8H^7CaO^8$, est en lamelles, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de zinc*, $C^8H^7ZnO^8$, également en lamelles, est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^8H^7AgO^8$, est cristallin, soluble dans l'eau. Voici maintenant les isomères de cet acide, obtenus par Kolbe, Henriot, Mélikoff.

I

ACIDE $\alpha\beta$-DIOXYBUTYRIQUE.

Équiv... $C^8H^8O^8 = C^8H^4(H^2O^2)^2O^4$.
Atom... $C^4H^8O^4 = CH^3.CH(OH).CH(OH).CO^2H$.

Syn. — *Acide β-méthylglycérique.*

Obtenu par Kolbe en faisant bouillir pendant longtemps avec de l'eau l'acide α-β-dibromobutyrique. Mélikoff l'obtient plus facilement en chauffant pendant cinq à six heures, à 100 degrés, une solution aqueuse d'acide β-méthylglycidique :

$$C^8H^6O^6 + H^2O^2 = C^8H^8O^8.$$

Il cristallise en prismes fusibles à 80 degrés. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins facilement dans l'éther.

Mélikoff a préparé les sels de potassium, d'argent, de baryum et de calcium.

Le *sel de calcium*, à 120 degrés, est anhydre ; il se précipite sous forme de flocons lorsqu'on additionne d'alcool sa solution aqueuse.

Le *sel de baryum*, $C^8H^7BaO^8$ (à 120 degrés), est un corps amorphe, qui fond vers 120 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^8H^7AgO^8$, cristallise en aiguilles lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution aqueuse. Bouilli avec de l'eau, il laisse déposer de l'argent métallique.

II

ACIDE BUTYLGLYCÉRIQUE.

Équiv... $C^8H^8O^8 = C^8H^4(H^2O^2)^2O^4$.
Atom... $C^4H^8O^4 = CH^2(OH).CH(OH).CH^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide βγ-dioxybutyrique.*

Il a été préparé en 1879 par Hanriot en saponifiant la monocyanhydrine de la glycérine :

$$C^6H^2(H^2O^2)^2(C^2AzH) + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^8O^8.$$

Mélikoff a obtenu le même corps en chauffant avec de l'eau l'acide γ-méthylglycidique :

$$C^8H^6O^6 + H^2O^2 = C^8H^8O^8.$$

Pour le préparer, on chauffe pendant six heures la monocyanhydrine, purifiée autant que possible, avec son poids d'acide nitrique étendu de 5 à 6 parties d'eau; on évapore au bain-marie, en ajoutant de temps en temps de l'eau, de manière à chasser tout l'acide nitrique. Le résidu sec est repris par l'alcool, qui laisse les sels d'ammonium et de potassium ; on évapore de nouveau et l'on reprend par l'alcool absolu en aussi petite quantité que possible ; en ajoutant peu à peu de l'éther, on sépare un peu de chlorure et de glycérine régénérée.

Lorsque la liqueur ne précipite plus, on la filtre, on l'évapore, on reprend le résidu par l'eau, on décolore par le noir lavé et on évapore dans le vide sec.

L'acide butylglycérique est un liquide épais, à peine coloré, fortement acide, donnant des sels difficilement cristallisables; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé sur une lame de platine, il se charbonne, puis brûle en répandant une odeur de caramel; il perd déjà de l'eau à 100 degrés, pour engendrer des anhydrides, qui ne s'hydratent plus que difficilement au contact de l'eau.

L'acide nitrique étendu ne l'attaque que difficilement, même à l'ébullition, propriété qu'on utilise pour le purifier. A cet effet, on le fait bouillir avec de

l'acide étendu de deux fois son poids d'eau, on sature par la chaux et on précipite par l'alcool concentré; le sel calcique précipité est repris par l'eau et décomposé par une quantité calculée d'acide oxalique.

BUTYLGLYCÉRATES.

L'acide butylglycérique est monobasique et dialcoolique. Ses sels sont incristallisables, à l'exception des sels sodique et potassique.

Le *sel de potassium*, obtenu par double décomposition au moyen du sel de baryte et du sulfate de potassium, est une masse gommeuse, qui prend à la longue un aspect cristallin. Il est à la fois soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de sodium*, préparé comme le précédent au moyen du sulfate de sodium, cristallise dans l'eau en prismes qui s'effleurissent dans un air sec; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé graduellement, il fond, reste longtemps en surfusion; l'addition de quelques cristaux hâte la cristallisation.

Le *sel de baryum*, $C^8H^7BaO^8$, préparé en saturant l'acide libre par l'eau de baryte et précipitant par l'alcool, est sous forme d'une masse solide, qui présente l'aspect de la gomme arabique.

Le *sel de calcium*, $C^8H^7CaO^8$, qu'on prépare comme le précédent, est également incristallisable.

Le *sel de zinc* présente les mêmes caractères lorsqu'on l'obtient au moyen de l'acide libre, de l'oxyde de zinc et qu'on précipite par l'alcool.

L'acétate de plomb ne précipite ni l'acide libre, ni les sels alcalins. Avec le sous-acétate de plomb, il se fait un abondant précipité, qui paraît constitué par divers sous-sels mélangés (Hanriot).

III

ACIDE DIOXYBUTYRIQUE.

Équiv... $C^8H^8O^8 = C^8H^4(H^2O)^2(H^2O^2)(O^4)$.
Atom... $C^4H^8O^4 = CH^2(OH).C(CH^3)(OH).CO^2H$.

SYN. — *Acide α-méthylglycérique.*

Obtenu par Mélikoff en chauffant à 100 degrés, pendant une demi-heure, une solution aqueuse d'acide α-méthylglycidique; les sels de ce dernier, dans les mêmes conditions, se transforment en dioxyisobutyrates.

Il cristallise en prismes fusibles à 100 degrés; il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther.

Le *sel de potassium*, $C^8H^7KO^8 + Aq$, cristallise en prismes minces, perdant leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Le *sel de calcium*, $C^8H^7CaO^8$ (à 100 degrés), donne une solution aqueuse précipitable par l'alcool (M.).

IV

ACIDE DIOXYBUTYRIQUE DE KOCKS.

Équiv... $C^8H^8O^8 + H^2O^2$.
Atom... $C^4H^8O^4 + H^2O$.

Les acides crotoniques donnent par oxydation deux dioxyacides, dont l'un est identique avec l'acide liquide de Hanriot (Fittig).

Oxydé par le permanganate, en solution alcaline, l'acide crotonique solide fournit un acide dioxybutyrique, qui cristallise dans l'eau en longs prismes limpides, renfermant une molécule d'eau qu'ils perdent sous la cloche sulfurique; déshydraté, il fond à 74-75 degrés; il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau et n'est pas décomposé à l'ébullition par l'acide chlorhydrique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine dans l'éther (Kochs).

Le *sel de baryum*, $C^8H^7BaO^8 + H^2O^2$, est cristallin, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^8H^7CaO^8$, est une masse vitreuse, très soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^8H^7AgO^8$, est en aiguilles microscopiques, solubles dans l'eau bouillante (K.).

L'ACIDE ISODIOXYBUTYRIQUE, $C^8H^8O^8$, obtenu à l'aide de l'acide isocrotonique, est un sirop incristallisable.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont solubles et amorphes.

Le *sel d'argent*, qui cristallise en petites aiguilles étoilées, est soluble dans 20 parties d'eau froide.

Chauffés à 100 degrés, ces deux acides dioxybutyriques se convertissent en anhydrides complexes, $C^{16}H^{10}O^{10}$ (Kochs).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES DIOXYBUTYRIQUES.

EGHIS et PETRIEFF. — Acides monobromoxybutyrique et dioxybutyrique. *Soc. chim.*, XXIV, 453.
HANRIOT. — Dérivés de la glycérine : acide butylglycérique. *Ann. chim. et phys.* [5], XVII, 104.
KOCHS. — Acides dioxybutyriques dérivés des acides crotoniques. *Soc. chim.* [3], IX-X, 391.
KOLBE (G.). — Produits d'addition bromés des acides crotonique et méthacrylique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 403.
MÉLIKOFF. — Acides méthylglycériques. *Soc. chim.*, XLIII, 117.

IV

ACIDES DIOXYVALÉRIANIQUES.

Équiv... $C^{10}H^{10}O^8 = C^{10}H^6(H^2O^2)^2O^4$.
Atom... $C^5H^{10}O^4$.

La théorique indique que plusieurs acides-alcools isomériques doivent répondre à cette formule. Leur étude reste à faire. Cependant on connaît actuellement quatre acides répondant à cette formule : l'acide de Messerschmidt, les acides glycériques qui dérivent des acides angélique et tiglique, l'acide d'Urbain, produit d'oxydation de l'acide allylacétique.

L'acide de Messerschmidt se forme à l'état de sel de baryum lorsqu'on attaque le bromovalérolactone par la baryte bouillante. Formule atomique :

$$C^5H^{10}O^4 = CH^3.CH(OH).CH(OH).CH^2.CO^2H.$$

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^9BaO^{10}$, est amorphe, très soluble dans l'eau; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse sous forme d'une poudre blanche, qui se réunit peu à peu en une masse dure, porcelanée.

L'acide glycérique liquide, dérivé de l'acide angélique, fixe une molécule d'eau à 100 degrés et sous pression :

$$C^{10}H^8O^6 + H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^8.$$

C'est un acide diméthylé, incristallisable. Son sel de calcium est amorphe.

L'acide dioxyvalérianique, qui dérive de l'acide tiglique, est au contraire solide et cristallisable. Il fond à 107 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^9CaO^{10} + H^2O^2$, cristallise en tablettes (Mélikoff et Petrenko).

Toutefois, les sels de potassium, de calcium et d'argent de l'acide dioxyangélique sont identiques à ceux de l'acide dioxytiglique ; mais le premier acide, précipité de son sel potassique, est d'abord liquide, tandis que le second s'obtient cristallisé dans les mêmes conditions. Peut-être ces différences sont-elles dues à des impuretés (M. et P.).

Lorsqu'on oxyde l'acide allylacétique, $C^4H^3(C^6H^5)O^4$, par le permanganate de potassium, en solution alcaline, il se forme de l'acide succinique et un oxyvalérolactone, $C^{10}H^8O^6$, que les bases transforment en dioxyvalérates correspondants (Urbain).

Le *dioxyvalérate de baryum* est soluble dans l'eau. Il n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

Le *sel de calcium*, qui est très soluble, se dépose en croûtes dures, cristallines.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^9AgO^8$, cristallise en lamelles ou en aiguilles, lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa dissolution aqueuse.

L'acide libre est peu stable et se dédouble facilement en eau et oxyvalérolactone.

L'*oxyvalérolactone*, $C^{10}H^8O^6$, en atomes :

$$\begin{array}{l} CH^2(OH).CH^2.CH^2.CH^2 \\ \quad\quad\quad\quad O\text{———}CO, \end{array}$$

est un liquide incolore, assez mobile, distillant à 300-301 degrés, il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther. Sa solution aqueuse et récente est neutre, mais elle devient peu à peu acide, surtout à chaud (U.).

BIBLIOGRAPHIE

MÉLIKOFF et PETRENKO-KRITSCHENKO. — Sur quelques dérivés des acides angélique et tiglique. *Soc. chim.* [3], IV, 551 ; VII-VIII, 740.

MESSERSCHMIDT. — Sur l'acide allylique et le valérolactone.

URBAIN. — Oxydation de l'acide allylacétique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 392.

V

ACIDES $C^{12}H^{12}O^8$.

I

ACIDE DIOXYCAPROIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^8 = C^{12}H^8(H^2O^2)^2O^4$.
Atom... $C^6H^{12}O^4 = CH^3.CH^2.CH(OH).C(OH.CH^3).CO^2H$.

Il a été obtenu par Lieben et Zeisel en oxydant la méthyléthylacroléine, $C^{12}H^{10}O^2$, soit par le mélange chromique froid, soit par l'oxygène libre, soit par l'oxyde d'argent et l'eau; dans tous les cas, il se dégage de l'acide carbonique, il se fait de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide propionique, plus deux nouveaux corps, les acides méthyléthylacrylique et dioxycaproïque. Pour séparer ces deux derniers, on soumet à la distillation le produit de la réaction dans un courant de vapeur d'eau : le premier passe avec les vapeurs, tandis que le second reste comme résidu. On arrive au même résultat en faisant bouillir avec 30 pour 100 d'eau l'acide dibrométhylpropylacétique :

$$C^{12}H^{10}Br^2O^4 + 2H^2O^2 = 2HBr + C^{12}H^{12}O^8.$$

Il cristallise en fines aiguilles ou en prismes à quatre pans, qui fondent à 150°,7, à 152°,5 (corr.). Il est très soluble dans l'eau, non volatil dans la vapeur d'eau.

Le *sel de calcium*, $2C^{12}H^{12}CaO^{8}+3H^{2}O^{2}$, est sous forme d'une masse cristalline, hygroscopique.

Les *sels de zinc, de cadmium, de plomb* et *de cuivre* sont amorphes.

II

ACIDE HEXÉRIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{8} = C^{12}H^{8}(H^{2}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{4} = CH^{3}.CH(OH)\langle^{CH^{2}.CH^{3}}_{CO^{2}H}$.

L'acide éthylcrotonique, $C^{12}H^{10}O^{4}$, s'unit directement au brome pour engendrer un dérivé dibromé, que le carbonate sodique, en solution aqueuse, ou même simplement l'eau bouillante, transforme en un acide dioxycaproïque, l'acide hexérique de Fittig et Howe; on enlève par distillation une petite quantité d'acide éthylcrotonique régénéré, et on isole l'acide au moyen de l'éther.

L'acide héxérique se dépose de sa solution éthérée en prismes orthorhombiques, incolores, fusibles à 141 degrés. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme.

Les sels sont ordinairement cristallisables.

Le *sel de calcium* est gommeux, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum* n'a été obtenu qu'à l'état sirupeux.

Le *sel de cuivre* cristallise avec des quantités variables d'eau; il tend à se transformer en sel basique insoluble.

III

ACIDE ISOHEXÉRIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{4}$.

Oxydé par le permanganate de potassium, en solution alcaline, l'acide éthylcrotonique fournit un oxyacide que Ruer appelle *isohexérique*, pour le distinguer de l'acide de Howe.

Il se dépose en lamelles étoilées lorsqu'on ajoute de la ligroïne à sa solution benzinique chaude. Il fond à 95-96 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{11}BaO^{8}+3Aq$, est en petits cristaux mamelonnés qui perdent une molécule d'eau à 100 degrés et le reste à 115-125 degrés.

Le *sel de calcium* est très soluble.

Le *sel de zinc*, $C^{12}H^{11}ZnO^{8}+Aq$, est soluble et cristallisable.

Le *sel d'argent* est très soluble (Ruer).

IV

ACIDES DIOXYCAPROÏQUES D'HILLERT.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^8$.
Atom... $C^6H^{12}O^4$.

L'oxydation de l'acide hydrosorbique par le permanganate de potassium, en solution alcaline, donne de l'acide succinique, ainsi qu'un liquide neutre, que la baryte bouillante transforme en deux sels de baryum, l'un cristallin et insoluble dans l'alcool, l'autre amorphe et soluble dans l'alcool.

Lorsqu'on traite le premier par l'acide chlorhydrique, on obtient l'*oxycaprolactone*, $C^{12}H^{10}O^6$; le second donne l'*iso-oxycaprolactone*, qui, comme le premier, est un liquide épais, soluble dans l'eau ; le dibromure de l'acide hydrosorbique donne encore le même corps, accompagné d'acide bromolévulique.

A ces oxycaprolactones correspondent des acides dioxycaproïques représentés par leurs sels.

Le *dioxycaproate de baryum*, $C^{12}H^{11}BaO^8$, se dépose de sa solution aqueuse en cristaux anhydres.

Le *sel de calcium* présente les mêmes caractères.

Le *sel d'argent* cristallise en aiguilles par le refroidissement.

L'*isodioxycaproate de baryum* et celui *de calcium* sont solubles et incristallisables.

Le *sel d'argent*, qui est également amorphe, est très altérable (Hillert).

BIBLIOGRAPHIE

LIEBEN et ZEISEL. — Produits de condensation des aldéhydes et dérivés. *Soc. chim.*, XL, 41.
HILLERT. — Acides oxycaproïques dérivés de l'acide hydrosorbique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 393.
HOWE. — Acides éthylcrotonique et hexérique. *Soc. chim.*, XXXIV, 651.
RUER. — Acide isohexérique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 392.

VI

ACIDES $C^{14}H^{14}O^8$.

Aucun acide répondant à cette formule n'est connu avec exactitude.

VII

ACIDES $C^{16}H^{16}O^8$.

I

ACIDE MÉTHYLISOBUTYLGLYCÉRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{16}O^8 = C^{16}H^{12}(H^2O^2)O^4$.

Atom... $C^8H^{16}O^4 = \frac{CH^3}{CH^3} > CH.CH^2.C(OH.CO^2H).CH(OH).CH^3$.

Il a été signalé par Demarcay comme un produit secondaire qui prend naissance dans la préparation de l'acide heptique.

Les eaux distillées acides sont saturées par la soude, concentrées sous un petit volume et traitées par un excès d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau : il se sépare une couche huileuse qui fournit à la distillation de l'acide acétique et un acide gras, tandis qu'il reste dans la cornue, en ne poussant pas trop loin l'opération, une masse visqueuse, soluble dans l'eau chaude et constituant l'anhydride de l'acide glycérique substitué.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{15}CaO^8$, cristallise avec facilité lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse saturée à froid; le liquide devient gélatineux et il se forme des cristaux aiguillés, microscopiques, agglomérés en petites sphères.

En traitant ce sel par l'acide chlorhydrique, l'acide libre se sépare sous forme d'une couche huileuse, soluble dans l'eau, se desséchant peu à peu en produits gommeux, sans doute des anhydrides glycériques.

On obtient des corps analogues dans la préparation des acides pentique, hexique et isohexiques. Ce sont des acides très solubles dans l'eau, devenant sirupeux, demi-gommeux à chaud, sans doute les acides méthyléthyl, méthylpropyl et méthylisopropyl-glycériques (Demarcay).

II

ACIDE DIOXYPROPYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{16}O^8 = C^{16}H^{12}(H^2O^2)^2O^4$.

Atom... $C^8H^{16}O^4 = [CH^3.CH(OH).CH^2]CH.CO^2H$.

Obtenu par Hjelt en chauffant avec de l'eau le dioxypropylmalonate de baryum :

$$C^{18}H^{14}Ba^2O^{12} + H^2O^2 = C^2Ba^2O^6 + C^{16}H^{16}O^8.$$

L'acide libre est peu stable; une légère chaleur le dédouble en eau et en anhydride, $C^{16}H^{14}O^6$.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{15}BaO^8$ (à 100 degrés), est amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

BIBLIOGRAPHIE

DEMARCAY. — Acides tétrique et oxytétrique. *Ann. chim. et phys.* [5], XX, 445.
HJELT. — Sur les lactones. *Soc. chim.*, XXXVIII, 289, 291.

VIII

ACIDES $C^{32}H^{32}O^8$.

ACIDE DIOXYPALMITIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{32}O^8 = C^{32}H^{28}(H^2O^2)^2O^4$.
Atom... $C^{16}H^{32}O^4$.

Il a été obtenu dès l'année 1867 par Schröder en faisant bouillir avec une lessive alcaline l'acide oxyhypogéique, $C^{32}H^{30}O^6$:

$$C^{32}H^{30}O^6 + H^2O^2 = C^{32}H^{32}O^8.$$

L'oxyde d'argent agit comme un alcali : aussi, le même corps prend-il naissance lorsqu'on le fait réagir sur le dibromure correspondant :

$$C^{32}H^{30}Br^2O^4 + 2AgHO^2 = 2AgBr + C^{32}H^{32}O^8.$$

Il se dépose en petites feuilles cristallines, d'un blanc éclatant, fusibles à 115 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{31}BaO^8$, est un précipité blanc, à peine soluble à froid dans l'alcool; à l'évaporation, la solution alcoolique laisse déposer de petits grains blancs, ne retenant pas d'eau de cristallisation (*Soc. ch.*, IX, 377).

IX

ACIDES $C^{36}H^{36}O^{8}$.

I

ACIDE ISODIOXYSTÉARIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{36}O^{8}$.
Atom... $C^{18}H^{36}O^{4}$.

Il prend naissance, d'après Overbeck, lorsqu'on fait bouillir l'acide oxyoléique, $C^{36}H^{34}O^{6}$, avec une solution étendue de potasse. Une addition d'acide chlorhydrique donne lieu à un dépôt floconneux qu'on lave et qu'on fait dissoudre dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se produit des tables rhombiques, blanches, brillantes, fusibles à 126 degrés, solubles dans l'éther. Chauffé graduellement, il se charbonne vers 260 degrés. Ses sels, qui sont cristallins, deviennent électriques par le frottement.

Le *sel d'ammonium* cristallise en fines aiguilles, peu stables.

Le *sel de calcium*, $C^{36}H^{35}CaO^{8} + Aq$, se précipite sous forme de grains cristallins lorsqu'on ajoute à la solution bouillante de l'acide une solution alcoolique d'acétate de calcium. Les solutions étendues abandonnent de grandes feuilles brillantes, qui, vues au microscope, présentent l'aspect de tables rhombiques, et perdent leur eau de cristallisation à 130 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{35}BaO^{8}$, est blanc, granuleux, à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{35}AgO^{8}$, est un précipité blanc, floconneux, noircissant à la lumière.

II

ACIDES DIOXYSTÉARIQUES.

Équiv... $C^{36}H^{36}O^{8} = C^{36}H^{32}(H^{2}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{18}H^{36}O^{4} = C^{17}H^{33}(OH)^{2}.CO^{2}H$.

Lorsqu'on fait réagir le permanganate sur l'oléate potassique, en présence d'un excès d'alcali, il se forme un acide dioxystéarique fusible à 136°,5, redevenant solide à 122-119 degrés. Traité par l'acide iodhydrique ou le triiodure de phosphore et l'eau, il se transforme en acide iodostéarique, $C^{36}H^{35}IO^{4}$, que le zinc et l'acide chlorhydrique ramènent à l'état d'acide stéarique ordinaire. A la distillation sèche, il perd une molécule d'eau pour engendrer un acide de la formule $C^{36}H^{34}O^{6}$.

L'oxydation de l'acide élaïdique, effectuée dans les mêmes conditions que ci-dessus, fournit un nouvel acide dioxystéarique, fusible à 99-100 degrés, solidifiable à 86-85 degrés. Il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que le précédent (Saytzeff).

En faisant agir sur l'acide iodostéarique une dissolution alcoolique de potasse caustique, il se dépose de l'iodure de potassium. La solution décantée, évaporée pour chasser l'alcool, puis traitée par l'acide sulfurique dilué, fournit un acide oléique solide, cristallisable en lamelles rhombiques, fusibles à 44-45 degrés. Oxydé par le permanganate de potassium, en solution alcaline, il donne un acide dioxystéarique fusible à 78 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

Gröger. — Sur un acide dioxystéarique. *Soc. chim.* [3], III, 724.
Overbeck. — Sur les dérivés de l'acide oléique. *Soc. chim.*, VII, 351.
Saytzeff. — Oxydation des acides oléique et élaïdique. *Soc. chim.*, XLV, 255; XLVII, 170; XLVIII, 518.

X

ACIDES $C^{44}H^{44}O^8$.

ACIDE DIOXYBÉNIQUE.

Équiv... $C^{44}H^{44}O^8 = C^{44}H^{40}(H^2O^2)^2O^4$.
Atom... $C^{22}H^{44}O^4 = C^{21}H^{41}(HO)^2CO^2H$.

Obtenu par Hausskneckt en chauffant l'acide oxyérucique, $C^{44}H^{42}O^6$, avec une lessive de potasse.

Il cristallise dans l'alcool en petits prismes, fusibles à 127 degrés; il est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble à chaud.

Le *sel de sodium*, $C^{44}H^{43}NaO^8$, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, fusible à 205 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{44}H^{43}BaO^8$, est sous forme d'une masse pulvérulente, anhydre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool (Hausskneckt, *Liebig's An. der Ch.*, CXLIII, 53).

CHAPITRE II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^8$ ET $C^{2n}H^{2n}H^{2n-4}O^8$.

Ces deux formules générales comprennent surtout des acides bibasiques à fonction simple. A la première répondent les acides de la série oxalique (p. 982); à la seconde, les acides fumarique et maléique, itaconique, citraconique et mésaconique, glutaconique, camphorique, etc. (p. 1134). Il n'y a donc à citer ici que quelques acides à fonction complexe, ordinairement acétoniques, qui prennent naissance :

1° Lorsqu'on fait réagir un radical acide sur les acides acétoniques de la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^6$. Par exemple, le chlorure acétique et l'éther acétylacétique engendrent l'éther de l'acide diacétylacétique :

$$C^4H^4(C^8H^5NaO^6) + C^4H^3ClO^2 = NaCl + C^4H^4(C^{12}H^8O^8);$$

2° En attaquant l'éther acétylacétique par un acétone chloré :

$$C^6H^5ClO^2 + C^4H^4(C^8H^5NaO^6) = NaCl + C^4H^4(C^{14}H^{10}O^8);$$

3° En chauffant certains acides bibasiques et triatomiques à dix équivalents d'oxygène : il y a perte d'eau et formation d'anhydrides, qui se comportent comme des acides monobasiques :

$$C^{2n}H^{2n-2}O^{10} = H^2O^2 + C^{2n}H^{2n-4}O^8.$$

Dans ses recherches sur les acides non saturés, Fittig, avec Jayne, a obtenu l'acide phénylparaconique en faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur l'acide succinique; il a vu ensuite que cette réaction était générale et qu'elle s'appliquait aux autres aldéhydes et aux acides bibasiques, d'où résultent des acides lactoniques.

La méthode consiste à chauffer à 100-120 degrés, pendant un temps suffisant, un mélange équimoléculaire d'aldéhyde et d'un sel sodique bien sec, en présence de l'anhydride acétique. Tantôt le produit de la réaction contient l'acide lactonique libre, tantôt il le renferme à l'état de sel sodique. Ainsi les aldéhydes de la série grasse, à équivalents élevés, donnent de l'acide lactonique libre, qu'on peut enlever immédiatement par l'éther. Avec l'acide succinique, l'acide lactonique constitue un dérivé alcoylé de l'acide paraconique; l'acide pyrotartrique, qui est dissymétrique, fournit toujours deux acides lactoniques isomères, etc.

A la distillation sèche les acides paraconiques substitués fournissent :

1° Un acide monobasique non saturé, par suite de la perte d'une molécule d'acide carbonique ;

2° Un lactone isomérique avec cet acide ;

3° Un ou plusieurs acides bibasiques non saturés, isomères avec l'acide lactonique (F.).

D'après Roser et Frost, le sodium ou l'éthylate sodique transforment l'éther térébique en éthyltéraconate de sodium et la saponification de ce dernier fournit l'acide téraconique, isomère de l'acide térébique, que Fittig envisage comme un acide diméthylparaconique. Cette réaction est générale pour les acides paraconiques substitués; leurs éthers sont transformés par le sodium ou l'éthylate sodique en dérivés substitués de l'acide itaconique. Le sodium agit tout autrement sur les éthers terpényliques : il fournit les sel sodiques de deux acides isomériques, acides diterpyliques, α et β, que l'acide chlorhydrique bouillant dédouble en acide carbonique et dilactones. Les lactones simples se comportent avec le sodium comme l'acide terpénylique : elles donnent une combinaison sodique, d'où les acides séparent un dilactone que les bases transforment en acides lactonique, divalonique, dihexonique, etc. ; enfin, ces acides perdent de l'anhydride carbonique à chaud pour engendrer des *oxétones,* composés très stables, distillant sans décomposition (Fittig).

I

ACIDE OXYPYRUVIQUE.

Équiv... $C^6H^4O^8 = C^6H^2(H^2O^2)(O^2)(O^4)$.
Atom... $C^3H^4O^4 = CH^2OH.CO.CO^2H$.

Suivant W. Will, lorsqu'on traite par une lessive de soude au dixième du coton-poudre dissous dans le mélange éthéro-alcoolique, le tout devient fluide, s'échauffe et la nitrocellulose passe en solution dans la liqueur alcaline. On neutralise cette dernière par l'acide sulfurique, on précipite par le nitrate de baryum et on traite la liqueur filtrée par l'acétate de plomb ; on décompose le précipité plombique bien lavé par l'hydrogène sulfuré et la liqueur filtrée est concentrée par distillation. Le produit distillé renferme de l'acide azoteux, de l'acide formique et de l'acide cyanhydrique, tandis que le résidu renferme de l'acide oxypyruvique, mélangé à de l'acide oxalique. On évapore à sec, on reprend par l'eau, la craie et le noir animal, on neutralise par l'eau de chaux, puis on précipite la liqueur filtrée par l'acétate de plomb. En décomposant le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré, il reste à l'évaporation un liquide sirupeux, laissant déposer des flocons amorphes par une addition d'alcool ou d'éther.

L'acide oxypyruvique, qui paraît incristallisable, est très soluble dans l'eau ; la solution résiste à l'eau de brome, à l'eau de chaux ou de baryte, même à l'ébullition. Il est faiblement lévogyre, comme la plupart de ses sels, qui sont très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^6H^8C^2O^8 + 4H^2O^2$, perd la moitié de son eau de cristallisation à 110 degrés et le reste à 180 degrés.

Les *sels de strontium* et *de cadmium* ont respectivement pour formules :

$$C^6H^3SrO^8 + 2H^2O^2; \qquad C^6H^3CdO^8 + 2H^2O^2$$

(W. Will, *Soc. chim.* [3], VI, 668).

II

ACIDES $C^{10}H^6O^8$.

I. — Acide glyoxypropionique.

Équiv... $C^{10}H^6O^8 = C^{10}H^4(H^2O^2)(O^2)O^4$).
Atom... $C^5H^6O^4 = COH.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$.

Obtenu par Wolff en faisant bouillir pendant longtemps avec de l'eau l'acide dibromolévulique, fusible à 114 degrés :

$$C^{10}H^6Br^2O^6 + H^2O^2 = 2HBr + C^{10}H^6O^8.$$

Il se forme en même temps du diacétyle et de l'acide carbonique.

Après avoir chassé le diacétyle, qui passe à 87-88 degrés, on enlève l'acide bromhydrique par le carbonate d'argent, on précipite l'argent dissous par l'acide sulfhydrique et l'on évapore la solution au bain-marie. L'acide glyoxylique reste sous forme d'un liquide huileux qui se dessèche à l'état de vernis.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans les autres dissolvants. C'est un acide acétonique, à la fois alcool et aldéhyde ; aussi, réduit-il la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal, le sublimé corrosif qu'il ramène à l'état de calomel ; sa solution aqueuse est très acide. Oxydé par le permanganate, il fournit de l'acide succinique. Mis en digestion avec l'hydroxylamine, ou avec son chlorhydrate, il donne l'acide $\gamma\delta$-diisonitrosovalérique, $C^{10}H^8Az^2O^8$, corps soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude, moins soluble dans l'éther et fort peu dans le chloroforme.

Les *glyoxypropionates de calcium, de baryum* et *de zinc* sont solubles et incristallisables.

Le *sel d'argent* est un précipité floconneux qui se réduit dans l'eau bouillante.

II. — Acide butyrolactone-γ-carbonique.

Équiv... $C^{10}H^6O^8$.
Atom... $C^5H^6O^4 = CO$——O
$CH^2.CH^2.CH.CO^2H$.

On ajoute, par petites portions, une partie de nitrite de potassium à une solution étendue et refroidie à zéro de chlorhydrate d'acide amidoglutarique

(acide glutamique). Au bout de quelque temps, on étend d'eau, on fait bouillir le soluté avec du carbonate de zinc, on filtre et on évapore; il se dépose des lamelles d'hydroxyglutarate de zinc :

$$C^{10}H^6Zn^2O^{10} + 3H^2O^2.$$

Décomposé par l'hydrogène sulfuré, ce sel fournit l'anhydride lactique correspondant, l'acide butyrolactone-carbonique.

C'est un corps déliquescent, fusible à 49-50 degrés, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Traité à chaud par les carbonates, il engendre des hydroxyglutarates; mais, en effectuant la solution à froid, il donne des butyrolactones-carbonates.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^5C^2O^8 + H^2O^2$, se dépose en fines aiguilles sous la cloche sulfurique.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^5BrO^8$, est amorphe et vitreux.

Le *sel de zinc*, $C^{10}H^5ZnO^8 + H^2O^2$, ressemble au précédent. Au contact de l'eau, il finit par se transformer en hydroxyglutarate neutre, peu soluble.

III. — Acide paraconique.

Équiv... $C^{10}H^6O^8$.
Atom... $C^5H^6O^4 = CH^3.C(CO^2H):CH^2$
$\qquad\qquad\qquad\quad C$ ——— CO.

Cet acide, qui peut être considéré comme l'anhydride de l'acide itamalique, a été obtenu par Swarts, dès l'année 1867, en décomposant par l'eau bouillante l'acide itachloropyrotartrique. On l'obtient à l'état de pureté lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau l'acide itabromopyrotartrique (Beer).

L'itamalate d'argent, $C^{10}H^6Ag^2O^{10}$, obtenu par double décomposition, en fournit également avec l'hydrogène sulfuré.

Il est isomérique avec les acides itaconique, mésaconique et citraconique; mais il est seulement monobasique et doit être considéré comme un acide butyrolactone-carbonique.

Il cristallise par évaporation de sa solution dans le vide en une masse radiée, déliquescente, fusible à 57-58 degrés; il donne à la distillation de l'anhydride citraconique.

Il s'unit à l'acide bromhydrique pour engendrer de l'acide itabromopyrotartrique; avec les bases, il fournit des itamalates.

Ses sels sont peu stables, sauf ceux de calcium et d'argent.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^5CaO^8 + 3Aq$, obtenu par double décomposition avec le sel d'argent, cristallise par concentration en petites aiguilles, brillantes, efflorescentes, fondant à 100 degrés dans leur eau de cristallisation. L'eau bouillante ne le transforme pas en itamalate, mais la conversion a lieu par

une ébullition prolongée avec la craie; aussi, contrairement aux indications de Swarts, le sel formé par la craie sur l'acide itabromopyrotartrique est-il constitué par un itamalate (Beer).

Le *paraconate de sodium*, $C^{10}H^{5}NaO^{8} + 3Aq$, est en aiguilles déliquescentes (Swarts).

III

ACIDES $C^{12}H^{8}O^{8}$.

ACIDE MÉTHYLPARACONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{8}O^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{8}O^{4} = CH^{3}.C(CO^{2}H).CH(CH^{3})$ (O——CO, lactone bridge between the two C)

Il a été préparé synthétiquement par Frænkel en chauffant vers 100 degrés un mélange équimoléculaire d'aldéhyde éthylique et d'acide succinique :

$$C^{8}H^{6}O^{8} + C^{4}H^{4}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{12}H^{8}O^{8}.$$

On acidule par l'acide chlorhydrique et l'on agite avec de l'éther, qui s'empare de l'acide organique; on le purifie par cristallisation dans l'eau, puis dans la benzine.

Il cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 83-84 degrés; il est peu soluble dans la benzine, encore moins dans la ligroïne, qui l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles; par contre, il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme. Neutralisé à froid par les bases, il fournit des sels qui ont pour formule $C^{12}H^{7}MO^{8}$; à chaud, il donne des sels bibasiques (méthylitamalates), $C^{12}H^{8}M^{2}O^{10}$, caractère des acides lactoniques. Soumis à la distillation sèche, vers 210-220 degrés, il fournit du valérolactone, de l'acide éthylidène-propionique, $C^{18}H^{8}O^{4}$, deux acides isomères, $C^{12}H^{8}O^{8}$, enfin de l'acide méthylparaconique inaltéré.

Les deux acides isomères sont des homologues des acides itaconique et citraconique, bibasiques :

1° L'*acide méthylcitraconique*, $C^{12}H^{8}O^{8}$, distillable dans la vapeur d'eau et fusible à 100-101 degrés;

2° L'*acide méthylitaconique*, non volatil, fusible à 166-167 degrés.

Le *méthylparaconate de calcium*, $C^{12}H^{7}CaO^{8} + n\,Aq$, est en cristaux confus, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{7}BaO^{8} + n\,Aq$, cristallise par une forte concentration en fines aiguilles.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{7}AgO^{8}$, se dépose dans l'eau bouillante en aiguilles prismatiques.

Acide dichlorométhylparaconique.

Équiv... $C^{12}H^{6}Cl^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{6}Cl^{2}O^{4}$.

Obtenu par Miller en faisant réagir la poudre de zinc sur l'acide trichloré, en solution acétique ; il reste un sel de zinc, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

Il cristallise dans l'eau en prismes fusibles à 142 degrés ; il est également soluble dans l'éther et dans le chloroforme. A la distillation, le tiers passe sans altération, tandis que l'autre portion se décompose profondément.

Acide trichlorométhylparaconique.

Équiv... $C^{12}H^{5}Cl^{3}O^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{5}Cl^{3}O^{4}$.

Le chloral réagit sur l'acide succinique dès la température ordinaire. On chauffe vers la fin à 110-120 degrés, pour terminer la réaction. Le mélange étant refroidi, on le traite par l'eau bouillante, et on acidule par l'acide sulfurique; il se dépose peu à peu des croûtes cristallines, dures, qu'on reprend par l'eau bouillante pour séparer une matière résineuse ; on épuise les solutions aqueuses par l'éther et on fait cristalliser à nouveau l'extrait éthéré.

L'acide trichlorométhylparaconique se sépare de sa solution aqueuse chaude sous forme d'un liquide huileux, qui se solidifie peu à peu en masse radiée, fusible à 97 degrés; par l'addition d'une parcelle cristallisée, la solution non saturée abandonne de fines aiguilles soyeuses. Il est peu soluble dans le sulfure de carbone, davantage dans la benzine chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Bouilli avec des bases, il échange les éléments de l'acide chlorhydrique contre ceux de l'eau et se convertit en *acide isocitrique :*

$$C^{12}H^{5}Cl^{3}O^{8} + 3H^{2}O^{2} = 3HCl + C^{12}H^{8}O^{14}.$$

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{4}CaCl^{3}O^{8} + H^{2}O^{2}$, cristallise dans le vide en prismes vitreux. A chaud, il fixe de l'eau et se transforme en trichlorométhylitamalate de calcium.

Le *sel de baryum* (anhydre) est une masse cristalline, hygroscopique.

Le *sel d'argent* cristallise par le refroidissement de sa solution en fines aiguilles brillantes (Miller).

IV

ACIDES $C^{14}H^{10}O^8$.

ACIDE ÉTHYLPARACONIQUE.

Atom... $C^{14}H^{10}O^8$.
Équiv... $C^7H^{10}O^4 = CH^3.C(CO^2H).CH(C^3H^5)$ (O——CO.)

Cet acide, qui se prépare au moyen de l'aldéhyde propylique et de l'acide succinique, cristallise dans l'eau en aiguilles feutrées, grasses au toucher, fusibles à 85 degrés. Il est peu soluble dans la benzine, qui le laisse déposer par le refroidissement en aiguilles brillantes; il est très soluble dans le chloroforme et dans l'éther, fort peu dans la ligroïne, insoluble dans le sulfure de carbone.

Neutralisé à froid par les bases, il engendre des éthylparaconates, $C^{14}H^9MO^8$; à l'ébullition, il fournit le sel d'un acide bibasique, l'acide éthylitamalique :

$$C^{14}H^{10}O^8 + KHO^2 = C^{14}H^{11}KO^{10}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^9BaO^8 + 3Aq$, cristallise en prismes.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^9CaO^8 + H^2O^2$, se dépose par concentration sous forme d'aiguilles brillantes.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^9AgO^8$, cristallise par refroidissement en aiguilles brillantes.

A la distillation sèche, l'acide éthylparaconique fournit le caprolactone, $C^{12}H^{10}O^4$, bouillant à 220 degrés :

$$C^{14}H^{10}O^8 = C^2O^4 + C^{12}H^{10}O^4.$$

Il se fait également un acide monobasique de même formule, non saturé, l'acide hydrosorbique (Delisle).

V

ACIDES $C^{16}H^{12}O^8$.

I. — Acide propylparaconique.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^8$.
Atom... $C^8H^{12}O^4 = CH^3.C(CO^2H).CH^3(C^3H^7)$ (O——CO.)

Obtenu par Alb. Schmidt au moyen de l'aldéhyde butylique et de l'acide succinique :

$$C^8H^8O^2 + C^8H^6O^8 = H^2O^2 + C^{16}H^{12}O^8.$$

Il cristallise dans l'eau, par refroidissement, en amas arborescents, et par évaporation lente, ou dans la benzine bouillante, en lamelles concentriques, grasses au toucher, fusibles à 73°,5; il ne passe pas avec la vapeur d'eau. Il est à peine soluble dans le sulfure de carbone, très soluble dans le chloroforme.

Soumis à la distillation sèche, il donne un liquide huileux, jaunâtre, contenant un peu d'heptolactone, $C^{14}H^{12}O^4$; un acide monobasique non saturé, de même formule; un acide bibasique, l'acide propylitaconique, $C^{16}H^{12}O^8$.

Le *propylparaconate de baryum* n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{11}CaO^8 + H^2O^2$, cristallise par concentration en mamelons durs.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{11}AgO^8$, cristallise par le refroidissement en aiguilles, qui sont volumineuses lorsque l'évaporation est lente.

En saturant l'acide à l'ébullition par un lait de chaux, on obtient le propylitamalate de calcium :

$$C^{16}H^{12}Ca^2O^{10} + 5H^2O^2,$$

sel assez soluble, qui se dépose dans le vide en un amas d'aiguilles remplissant tout le liquide.

II. — Acide isopropylparaconique.

Préparé par Zanner au moyen de l'aldéhyde isobutylique et de l'acide succinique.

Il cristallise dans la benzine bouillante en lamelles incolores, solubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, fondant à 68-69 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{11}CaO^8 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles concentriques.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{11}BaO^8 + 3Aq$, est très soluble ; par une forte concentration, il se dépose en tables incolores.

Le *sel d'argent* est anhydre ; il cristallise par le refroidissement en aiguilles blanches.

A la distillation, l'acide isopropylitamalique donne de l'isoheptolactone, $C^{14}H^{12}O^4$, de l'acide isoheptylique de même formule.

III. — Acide oxétone-carbonique.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^8$.

Atom... $C^8H^{12}O^4 = CH^2.CH^2.CH^2CH \left\langle \begin{matrix} CO^2H \\ CH^2.CH^2. \end{matrix} \right.$

O————O————O.

Il a été obtenu à l'état d'anhydride par Knut Ström, en faisant réagir l'éthylate de sodium sur le butyrolactone, d'après la méthode de Fittig. Le rendement est faible, parce qu'il y a simultanément formation de γ-oxéthylbutyrate de sodium par fixation d'éthylate sodique sur le butyrolactone. Après avoir

chassé l'alcool au bain-marie, on épuise le produit par l'éther absolu, lequel laisse à l'évaporation un résidu qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'éther.

La soude convertit à chaud cet anhydride en sel sodique de l'acide correspondant.

L'acide oxétone-carbonique cristallise dans l'eau en aiguilles qui fondent à 156 degrés ; à une température plus élevée, il se dédouble en oxétone et gaz carbonique, dédoublement qui se manifeste lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{11}CaO^8$, est amorphe, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum* présente les les mêmes caractères.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{11}AgO^8$, cristallise par le refroidissement en petites aiguilles (S.).

Anhydride oxétone-carbonique.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^6$.

Atom... $C^8H^{10}O^3 = \begin{matrix} CH^2.CH^2CH^2 & & CH^2.CH^2O \\ | \quad\quad\quad | & & | \quad\quad\quad | \\ O \text{———} C & = & C \text{———} CO. \end{matrix}$

Il cristallise dans l'éther en petites rosettes, solubles dans l'eau chaude, la benzine et l'alcool, déliquescentes dans la vapeur de chloroforme ; il est peu soluble à froid dans l'éther. Il fond à 86°,5.

Traité par les acides étendus, il se transforme lentement en oxétone, par perte d'acide carbonique.

L'*oxétone*, $C^{14}H^{12}O^4$, en atomes :

$$C^7H^{12}O^2 = \begin{matrix} CH^2.CH^2.CH^2 & CH^2.CH^2CH^2 \\ | \quad\quad \diagdown & \diagup \quad\quad | \\ O \text{————} & C \text{————} O, \end{matrix}$$

est un corps mobile, réfringent, encore liquide à —17 degrés, doué d'une odeur agréable de menthe. Il est plus léger que l'eau et soluble dans 12 à 15 parties d'eau froide. Il distille à 159°,4 et passe facilement avec la vapeur d'eau. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Traité par l'acide bromhydrique concentré, vers zéro, il donne un bromure qui cristallise en lames fusibles à 34°,5, et qui reproduit son générateur sous l'influence de l'eau bouillante ou des solutions alcalines.

L'*acide β-oxéthylbutyrique*, $C^8H^8O^6$, est un liquide qui distille à 231 degrés, et que l'acide chlorhydrique convertit en acide γ-chlorobutyrique.

Le *sel de baryum*, $C^8H^7BaO^6$, est gommeux.

Le *sel de calcium*, $C^8H^7CaO^6 + 2H^2O^2$, cristallise en rosettes.

Le *sel d'argent*, $C^8H^7AgO^6$, est amorphe (Ström).

VI

ACIDES $C^{18}H^{14}O^{8}$.

ACIDE ISOBUTYLPARACONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{14}O^{4} = CH^{3}.C(CO^{2}H).CH(C^{4}H^{9})$
$\underset{|}{O}$———$\underset{|}{C}O$.

Schneegans l'a obtenu synthétiquement en faisant réagir l'aldéhyde amylique sur l'acide succinique.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles soyeuses, peu solubles à froid, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; il fond à 124-125 degrés et peut être sublimé en lamelles brillantes. Il donne à la distillation de l'acide iso-octylénique, liquide huileux, insoluble, passant à la distillation à 231-232 degrés.

L'*isobutylparaconate de calcium*, $C^{18}H^{13}CaO^{8} + H^{2}O^{2}$, est en petites aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{13}BaO^{8} + 3Aq$, cristallise en prismes orthorhombiques (Gehrenbeck), solubles dans l'alcool.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, anhydrique, très stable.

A chaud, l'acide isobutylparaconique engendre avec les bases des isobutylitamalates, en général moins solubles que les sels dont ils dérivent par hydratation. L'acide libre cristallise dans l'eau en amas concentriques, fondant vers 140 degrés, avec production d'anhydride.

VII

ACIDES $C^{20}H^{16}O^{8}$.

I. — ACIDE MÉTHYLISOBUTYLPARACONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{16}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{16}O^{4} = CH^{3}.C(CO^{2}H).CH(C^{5}H^{11})$
$\underset{|}{O}$———$\underset{|}{C}O$.

Lorsqu'on fait réagir l'aldéhyde amylique sur l'acide pyrotartrique ordinaire, il se forme simultanément deux acides tartroniques isomères, acides méthylparaconiques substitués, ce qui tient vraisemblablement à sa constitution dissymétrique. On les trouve dans le résidu de la distillation avec l'eau du produit de la réaction.

1° *Acide* α. — Il domine dans le mélange. On le sépare par dissolution dans l'éther et addition de sulfure de carbone (Feist). Il se sépare en petites aiguilles, l'acide β restant dans le résidu, avec un peu d'acide α.

Il cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse en lamelles nacrées, fusibles à 142 degrés, insolubles dans la ligroïne et le sulfure de carbone, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine chaude; cette dernière l'abandonne en aiguilles.

A la distillation sèche il fournit de l'isobutylène, $C^{16}H^{16}$, qui passe à 111°,5; du méthylisobutylbutyrolactone, $C^{18}H^{16}O^{4}$, ainsi qu'une petite quantité d'un acide huileux, l'acide α-isononylénique, $C^{18}H^{16}O^{4}$.

Le *sel de calcium* α est en cristaux confus, retenant une molécule d'eau de cristallisation.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{15}BaO^{8} + H^{2}O^{2}$, est en petites aiguilles feutrées.

Le *sel d'argent* se dépose de sa solution aqueuse en cristaux grenus, très stables.

2° *Acide* β. — Cet acide, difficile à purifier, fond vers 83 degrés; il est très soluble dans la benzine, qui l'abandonne à l'évaporation en longs prismes incolores, clinorhombiques.

Le *sel de calcium* β, $C^{20}H^{15}CaO^{8} + H^{2}O^{2}$, est en cristaux plumeux.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{15}BaO^{8} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise dans le vide en aiguilles déliées.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui fond dans l'eau bouillante avant d'entrer en dissolution.

Saturés à chaud par les bases, les acides α et β engendrent des méthylisobutylitamalates isomériques, α et β.

II. — Acide divalonique.

Équiv.. $C^{20}H^{16}O^{9}$.

Atom... $C^{10}H^{16}O^{4} = C^{7}H^{9}O^{2}(CH^{3})^{2}CO^{2}H = \begin{matrix} CH^{3}.CH(OH).CH^{2}C.CO^{2}H \\ CH^{3}.CH.CH^{2}.\overset{|}{C}H^{2}. \end{matrix}$

Syn. — *Acide diméthyloxétone-carbonique.*

On chauffe avec une lessive de soude, à 80-90 degrés, le divalolactone :

$$C^{20}H^{14}O^{6} + NaHO^{2} = C^{20}H^{15}NaO^{8}.$$

Mis en liberté par l'acide chlorhydrique, il se sépare sous forme d'un liquide huileux, qui ne tarde pas à se solidifier. Il cristallise dans l'éther en tables hexagonales. Il fond à 130 degrés, en perdant de l'acide carbonique pour se transformer en diméthyloxétone, $C^{18}H^{16}O^{4}$; le même dédoublement est provoqué par l'eau bouillante (Rasch).

Le *sel de baryum*, soluble dans l'eau et dans l'alcool, est incristallisable.
Le *sel de calcium*, moins soluble que le précédent, est également amorphe.

Le *divalonate d'argent*, $C^{20}H^{15}AgO^8$, cristallise dans l'eau bouillante en petites tables, groupées en rosettes (R.).

Le *divalolactone*, $C^{20}H^{14}O^6$, qui résulte de l'action de l'éthylate de sodium sur le valérolactone, est une masse cireuse, déliquescente, fusible à 39 degrés et passant à la distillation à 309 degrés (Höffken).

Le *diméthyloxétone*, en atomes :

$$C^9H^{16}O^2 = C^7H^{10}(CH^3)^2O^2,$$

est un liquide huileux, incolore, à odeur de coings, bouillant à 169°,5, ayant pour densité 0,978 à zéro; il est soluble dans 18 parties d'eau, et en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

III. — Acide digitique.

Équiv... $C^{20}H^{16}O^8$.
Atom... $C^{10}H^{16}O^4$.

Suivant Kiliani, lorsqu'on oxyde l'acide digitogénique, $C^{28}H^{22}O^{16}$, par le permanganate, dans un milieu plus ou moins alcalin, on obtient de l'*acide oxydigitogénique*, $C^{56}H^{42}O^{18}$, ou de l'acide digitique.

L'acide digitique est monobasique. Il donne avec les bases des sels bien cristallisés.

VIII

ACIDES $C^{24}H^{20}O^8$.

I. — Acide dihexonique.

Équiv... $C^{24}H^{20}O^8$.
Atom... $C^{12}H^{20}O^4 = C^7H^9O^2(C^2H^5)^2CO^2H$.

Syn. — *Acide diéthyloxétone-carbonique.*

Le *dihexolactone*, $C^{24}H^{18}O^6$, se dissout lentement à chaud dans la soude, et la solution, traitée par les acides, sépare l'acide lactonique correspondant.

L'acide dihexonique cristallise dans l'alcool en prismes volumineux, qui fondent à 106 degrés; au-dessus de cette température, il se dédouble en anhydride carbonique et en diéthyloxétone.

Les *sels de baryum* et *de calcium* sont solubles et amorphes.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{19}AgO^8$, est insoluble dans l'eau; l'alcool le dissout, mais l'abandonne à l'état amorphe.

Les sels doubles sont peu stables, car ils sont décomposés par le gaz carbonique (Dubois).

Le *diéthyloxétone*, $C^{28}H^{20}O^4$, est un liquide mobile, qui distille à 209 degrés. Il est soluble dans 380 parties d'eau à 15 degrés; la solution saturée se trouble à chaud et s'éclaircit vers 80 degrés. Traité par l'acide azotique, étendu de deux volumes d'eau, il donne du caprolactone et de l'acide propionique; avec l'acide bromhydrique, il se fait un produit d'addition, $C^{28}H^{20}Br^2O^4$, que le chloroforme abandonne en cristaux fusibles à 35 degrés (D.).

II. — Acides méthylhexylparaconiques.

Équiv... $C^{24}H^{20}O^8$.
Atom... $C^{12}H^{20}O^4$.

En faisant réagir l'œnanthol sur l'acide pyrotartrique, on obtient deux acides isomériques, α et β, qui prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{10}H^8O^8 + C^{14}H^{14}O^2 = H^2O^2 + C^{24}H^{20}O^8.$$

L'extrait éthéré du produit de la réaction, privé des parties volatiles par un courant de vapeur d'eau, est sous forme d'un liquide huileux, épais, qu'on neutralise par le carbonate sodique; on agite le soluté alcalin avec de l'éther, pour enlever des matières résineuses, et on sursature par un acide: il se précipite une huile jaune, qu'on reprend par le chloroforme; l'extrait chloroformique est dissous dans le sulfure de carbone et la solution est additionnée de ligroïne, jusqu'à production d'un trouble: l'acide α se dépose à froid, tandis que le résidu de l'évaporation, fortement refroidi, est un mélange des acides α et β. On ne peut opérer la séparation qu'en passant par les sels calciques insolubles, obtenus à chaud, remettant les acides lactoniques en liberté, les dissolvant dans l'éther pur, qu'on additionne de ligroïne jusqu'à trouble persistant : après quelques jours, dans un endroit froid, l'acide α se dépose d'abord en aiguilles, puis l'acide β en cubes.

1° *Acide α.* — Il cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau froide et dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. Saturé à froid par les bases, il fonctionne comme un acide monobasique.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{19}CaO^8 + 5Aq$, cristallise en aiguilles, qui fondent à 100 degrés dans leur eau de cristallisation; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^{19}BaO^8 + 3Aq$, est sous forme d'aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau, encore mieux dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{19}AgO^8$, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores.

Les *sels α de plomb, de cuivre, de mercure* et *de fer* sont des précipités insolubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans l'éther.

A la distilation, l'acide α donne de l'œnanthol et de l'hexybutylène, $C^{20}H^{20}$, qui passe à 160 degrés :

$$C^{24}H^{20}O^{8} = 2C^{2}O^{4} + C^{20}H^{20}.$$

On trouve aussi dans le récipient de l'acide lactonique inaltéré et de l'acide pyrotartrique.

2° *Acide* β. — Il est peu soluble dans l'eau froide, la ligroïne, le sulfure de carbone, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il cristallise en cubes, fusibles à 82-83 degrés.

Le *sel de calcium*, un peu moins soluble que son isomère, cristallise en aiguilles qui retiennent une molécule d'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^{19}BaO^{8} + 3Aq$, est sous forme de prismes courts, brillants.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{19}AgO^{8}$, est en grains cristallins. Il est soluble dans l'alcool faible, qui l'abandonne en aiguilles.

Les acides α et β engendrent à chaud avec les bases des α et β-méthylhexylitamalates (Riechelmann).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{8}$.

DELISLE. — Acide éthylparaconique. *Soc. chim.* [3], IV, 41.

DUBOIS. — Dihexolactone et acide dihexonique. *Ibid.*, 507.

FEISH. — Acide succinique et aldéhyde amylique. *Ibid.*, 44.

FITTIG. — Synthèse d'acides lactoniques par condensation des aldéhydes avec les acides bibasiques. *Ibid.*, 37.

FRAENKEL. — Acide méthylparaconique. *Ibid.*, 38.

HÖFFKEN. — Propriétés du divalolactone. *Soc. chim.* [3], IX-X, 389.

KILIANI. — Sur la digitonine et l'acide digitogénique. *Soc. chim.* [3], IV, 590.

MILLER. — Action du chloral sur l'acide succinique. *Ibid.*, 40.

RASH. — Divalérolactone et acide divalonique. *Ibid.*, 506.

RIECHELMANN. — Œnanthol et acide pyrotartrique : acides diméthylhexylparaconiques. *Ibid.*, 44.

SCHMIDT. — Aldéhyde butylique et acide succinique. *Ibid.*, 42.

SCHNEEGANS. — Aldéhyde amylique et acide succinique. *Ibid.* 44.

STRÖM (Knut). — Dibutolactone et acide oxétone-carbonique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 388.

SWARTS. — Dérivés de l'acide itaconique et isomères obtenus par addition. *Soc. chim.* [3], IX, 317.

WOLFF. — Sur l'acide glyoxylpropionique et ses dérivés. *Soc. chim.* [3], V, 966.

ZANNER. — Acide isopropylparaconique. *Soc. chim.* [3], IV, 43.

CHAPITRE III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^8$ ET $C^{2n}H^{2n-8}O^8$.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^8$.

Les acides qui répondent à cette formule sont tantôt des acides à fonction simple, tantôt des acides à fonction complexe, acétonique et lactonique; comme ces derniers sont généralement peu importants et mal connus dans leur constitution, ils ont été indiqués à la suite des premiers (p. 1214). Depuis deux ou trois ans, ils ont été l'objet de quelques recherches, qu'on va exposer brièvement, afin de compléter leur histoire actuelle, qui est encore très imparfaite.

I

ACIDE MUCOLACTONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^6O^8$.
Atom... $C^6H^6O^4$.

L'acide muconique de Limpricht étant monobasique et lactonique, il convient de le désigner sous le nom d'acide monolactonique (p. 1217).

Le véritable acide muconique est un acide à fonction simple, bibasique, qu'on prépare en traitant par la potasse alcoolique l'acide dibromadipique. Ce corps, qui a pour formule atomique :

$$C^6H^6O^4 = CO^2H.CH:CH.CH:CH.CO^2H,$$

cristallise en petites aiguilles blanches qui brunissent sans fondre vers 250-260 degrés. Il exige environ 5000 parties d'eau froide pour se dissoudre; sa solution alcaline réduit immédiatement le permanganate de potassium.

Les *sels de calcium, de baryum, de strontium* sont plus solubles à froid qu'à chaud.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^4Ag^2O^8$, est un précipité blanc et caillebotté.

L'éther méthylique, $2C^2H^2(C^{12}H^6O^8)$, cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 154 degrés (Rupe).

Comme l'acide dichloromuconique, l'acide muconique fournit par hydrogénation de l'acide hydromuconique (p. 1183).

II

ACIDE PROPACONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^8$.
Atom... $C^8H^{10}O^4 = C^3H^7CH.C(CO^2H):CH$
O———————CO.

En traitant l'acide propylitaconique, $C^{16}H^{12}O^8$, par le brome, on obtient à l'évaporation un acide très soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, qui l'abandonne en petites aiguilles fusibles à 124-125°,5. C'est un acide incomplet, monobasique, l'acide propaconique. Il est isomérique avec l'acide kétolactonique de Young.

III

ACIDE ISOBUTACONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{12}O^8$.
Atom... $C^9H^{12}O^4 = C^4H^9.CH.C(CO^2H):CH$
O══════CO.

Le brome est absorbé par une solution d'acide butylitaconique; on distille dans un courant de vapeur d'eau le liquide huileux qui se sépare toujours dans cette réaction; on évapore et on épuise par l'éther, qui s'empare de l'acide cherché.

L'acide isobutaconique cristallise en fines aiguilles qui fondent à 162-170 degrés, en jaunissant. Traité par l'amalgame de sodium, il fixe une molécule d'hydrogène et se convertit en acide butylparaconique, $C^{18}H^{14}O^8$.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{11}AgO^8$, est un précipité blanc, volumineux (Kraencker).

IV

ACIDE DIGITOGÉNIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{22}O^4$.
Atom... $C^{14}H^{22}O^4$.

Pour le préparer, on dissout 1 partie de digitogénine, $C^{30}H^{24}O^6$, dans 30 parties d'acide acétique et l'on ajoute lentement, par petites portions, 0,7 d'acide chro-

mique cristallisé dissous dans 1,4 partie d'eau et 7 parties d'acide acétique. Lorsque la réaction est terminée, ce qui exige trois ou quatre heures, on ajoute un volume d'eau et on épuise par de l'éther, à cinq ou six reprises. On concentre jusqu'à cristallisation ; il se dépose de fines aiguilles qu'on lave et qu'on comprime avant de les soumettre à une nouvelle cristallisation. Le rendement est de 60 pour 100 de la digitogénine employée.

L'acide digitogénique est en aiguilles prismatiques, insolubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool et dans l'éther, facilement dans le chloroforme et dans l'acide acétique chaud. Pour l'obtenir bien cristallisé, il faut soumettre ses dissolutions à une évaporation lente; une concentration rapide ne donne qu'un produit amorphe.

Séché à 100 degrés, il est amer, commence à fondre vers 125 degrés et se décompose à 150 degrés, en se boursouflant. Oxydé par le permanganate en liqueur plus ou moins alcaline, il fournit soit de l'acide oxydigitogénique, $C^{56}H^{42}O^{18}$, soit de l'acide digitique, $C^{20}H^{16}O^{8}$.

L'acide digitogénique est monobasique. Il donne avec les bases des sels bien cristallisés (Kiliani).

BIBLIOGRAPHIE

KILIANI. — Digitonine, digitogénine et acide digitogénique. *Soc. chim.* [3], VI, 580.
KRAENCKER. — Isobutylparaconate d'éthyle et acide isobutaconique. *Soc. chim.* [3], IV, 504.
RUPE. — Produits de réduction de l'acide dichloromuconique. *Soc. chim.* [3], IV, 552.
SCHMIDT. — Propylparaconate d'éthyle et acide propaconique. *Soc. chim.* [3], IV, 505.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$.

GÉNÉRALITÉS.

Les acides à fonction mixte qui répondent à cette formule sont monobasiques, alcools ou phénols, ou à la fois alcooliques et phénoliques. Ainsi l'acide protocatéchique est un acide monobasique diphénolique :

$$C^{14}H^{6}O^{8} = C^{14}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{4}).$$

Il possède en effet les propriétés générales des diphénols : on peut remplacer les deux molécules phénoliques par des acides, par des alcools, etc. ; par exemple, l'acide vératrique de Merck n'est autre chose que l'acide diméthylprotocatéchique :

$$C^{14}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}(O^{4}).$$

Les acides-phénols sont généralement solides, plus ou moins solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils ne peuvent guère distiller sans décomposition ; par fusion avec la soude, ils perdent de l'acide carbonique et fournissent des oxyphénols. Le perchlorure de fer colore leurs solutés en vert, en bleu, en violet ; en présence des alcalis, ils s'altèrent plus ou moins rapidement, se foncent en couleur et finissent par se détruire. Quelques-uns de ces corps phénoliques se rencontrent dans la nature ; c'est ainsi qu'on trouve l'acide orsellique dans les lichens à l'état d'érythrine, de picroérythrine, d'acide lécanorique ou acide diorsellique. Ils jouent alors un rôle dans la production de certaines matières colorantes, comme l'orseille.

Les acides phénoliques et alcooliques se préparent soit en réduisant les acides aldéhydiques correspondants par l'amalgame de sodium, soit en détruisant par l'acide azoteux les amido-acides correspondants.

A la même formule générale appartiennent les acides qui résultent de la fixation d'une molécule d'hydrogène sur les acides qui répondent à la formule

$$C^{2n}H^{2n-10}O^{8}.$$

Ces dérivés ont pour caractéristique de perdre cet hydrogène avec facilité pour reproduire les générateurs normaux de la série aromatique.

I

ACIDES $C^{12}H^4O^8$.

ACIDE COMANIQUE.

Équiv... $C^{12}H^4O^8$.
Atom... $C^6H^4O^4 = CO^2H.C.\ O.\ CH$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH.CO.CH.$

Il a été obtenu par Ost en réduisant ses dérivés chlorés par l'acide iodhydrique concentré, à la température du bain-marie. La réduction terminée, on chasse l'iode dans un courant de vapeur d'eau et on évapore le résidu.

Haidinger et Lieben ont trouvé le même corps dans la distillation sèche, vers 230 degrés, de l'acide chélidonique :

$$C^{14}H^4O^{12} = C^2O^4 + C^{12}H^4O^8.$$

Il se forme surtout dans cette réaction du *pyrocomane*, $C^{10}H^4O^4$, décrit par Ost. On augmente la proportion d'acide comanique en chauffant vers 225 degrés l'éther monoéthylique de l'acide chélidonique, ce qui donne surtout du comanate d'éthyle.

Haidinger et Lieben admettent que les acides chélidonique, comanique et méconique renferment le même noyau $C^{10}H^4O^4$, le *pyrone*, représenté par le schéma atomique suivant :

Fig. 237.

Alors, l'acide comanique devient l'acide pyrone-carbonique :

Fig. 238.

L'acide chélidonique est l'acide pyrone-dicarbonique, et l'acide méconique un acide oxypyrone-dicarbonique.

L'acide comanique cristallise en petits prismes obliques qui fondent vers 250 degrés en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau et le soluté ne se

colore pas par le chlorure ferrique. Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il se dédouble en gaz carbonique et en pyrone :

$$C^{12}H^4O^8 = C^2O^4 + C^{12}H^4O^4.$$

Le chlorure d'acétyle est sans action sur lui.

Chauffé avec de l'ammoniaque concentrée, il engendre de l'acide β-oxypicolique, $C^{12}H^5AzO^6$:

$$C^{12}H^4O^8 + AzH^3 - H^2O^2 = C^{12}H^5AzO^6,$$

lequel se dédouble au-dessus de son point de fusion en gaz carbonique et oxypyridine (pyridone).

Lorsqu'on chauffe avec de l'eau un mélange équimoléculaire d'acide comanique et d'hydroxylamine, il se fait un soluté limpide qui laisse bientôt déposer de petites aiguilles, peu solubles à froid, constituant l'acide oximidocomanique, $C^{12}H^5AzO^8$:

$$C^{12}H^4O^8 + AzH^3O^2 = H^2O^2 + C^{12}H^5AzO^8.$$

Avec l'éthylamine, il y a formation d'acide éthylpyridine-oxycarbonique, $C^{16}H^9AzO^6$ (Ost).

Enfin, chauffé avec de l'eau de baryte, l'acide comanique se décompose en acétone, acides formique et oxalique (H. et L.).

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^3BaO^8$, est très soluble. Il retient tantôt un équivalent d'eau, tantôt trois équivalents.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^3AgO^8$, est un précipité blanc, qui noircit dans l'eau à l'ébullition.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{12}H^4O^8)$, cristallise en prismes incolores, fusibles à 103 degrés, solubles dans l'alcool. Il se sublime et distille en se décomposant partiellement.

Acide chlorocomanique.

Équiv... $C^{12}H^3ClO^8$.
Atom... $C^6H^3ClO^4$.

Lorsqu'on chauffe au réfrigérant ascendant l'acide coménique, $C^{12}H^4O^{10}$, avec quatre molécules de perchlorure de phosphore et de l'oxychlorure, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, puis qu'on chauffe jusqu'à 150 degrés, il reste un résidu qu'on lave à l'eau froide et qu'on reprend par le double de son poids d'eau bouillante; il se dépose de l'acide dichlorocomanique, et ce qui reste en solution est enlevé par l'éther. Les eaux mères éthérées, qui retiennent l'acide monochloré, sont évaporées à sec, et le résidu est purifié par cristallisation dans l'eau.

L'acide chlorocomanique cristallise en aiguilles peu solubles, fusibles à 247 degrés.

Acide dichlorocomanique.

Équiv... $C^{12}H^2Cl^2O^8$.
Atom... $C^6H^2Cl^2O^4$.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles volumineuses, qui fondent à 217 degrés. Il est réduit par l'acide iodhydrique et reproduit son générateur (Ost).

II

ACIDES $C^{14}H^6O^8$.

I. — Acide ortho-dioxybenzoïque.

Équiv... $C^{14}H^6O^8 = C^{14}H^2(\underline{H^2O^2})^2(O^4) + 2H^2O^2$.
Atom... $C^7H^6O^4 + 2H^2O$.

Fig. 239.

(CO^2H : OH : OH = 1.2.3.)

Syn. — *Acide pyrocatéchine-o-carbonique.*

Il prend naissance, comme ses isomères du reste, lorsqu'on attaque par la potasse les dérivés disubstitués correspondants de l'acide benzoïque. C'est ainsi que Miller l'a obtenu en partant de l'acide iodosalicylique fusible à 198 degrés, l'acide (v)-m-iodosalicylique (p. 1802).

On peut aussi fixer une molécule d'acide carbonique sur la pyrocatéchine, d'après le procédé de Senhofer et Brunner :

$$C^{12}H^6O^4 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^8,$$

mais il se forme surtout de l'acide protocatéchique.

A cet effet, on chauffe la pyrocatéchine à 135-140 degrés, avec 4 parties de carbonate d'ammonium et 5 parties d'eau ; on enlève par l'éther l'excès d'oxyphénol, on sursature par l'acide chlorhydrique et on épuise à nouveau par l'éther, qui s'empare alors des deux acides ; ces derniers sont très inégalement solubles, mais comme le moins soluble, l'acide protocatéchique, constitue la majeure partie du produit, l'autre est difficile à isoler à l'état de pureté, si ce n'est par une série de cristallisations.

On peut encore procéder de la manière suivante : le sel de sodium de la pyrocatéchine, séché à 220 degrés, dans un courant d'hydrogène, fixe à la température ordinaire deux molécules d'acide carbonique liquide. Il en résulte un phénylène-o-dicarbonate de sodium, qui, chauffé à 130 degrés dans un autoclave, en présence d'un excès d'acide carbonique, se convertit en un sel isomérique ; ce dernier donne l'acide pyrocatéchine-carbonique, fusible à 204 degrés (Schmitt et Hähle).

Il cristallise dans l'eau en mamelons anhydres ou en aiguilles qui retiennent deux molécules d'eau. Il fond à 204 degrés, mais en se décomposant, avec perte d'anhydride carbonique; le dédoublement a même lieu vers 160-170 degrés, lorsqu'on le mélange au préalable avec de la pierre ponce. Sa solution aqueuse se colore en bleu pur par le chlorure ferrique, coloration que la soude fait virer au violet.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{5}BaO^{8} + 5Aq$, cristallise en prisme brillants, solubles dans cent fois leur poids d'eau à la température de 18 degrés (Miller).

II. — Acide (a-)m-dioxybenzoïque.

Équiv... $C^{14}H^{6}O^{8} + 3H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{7}H^{6}O^{4} + 3H^{2}O$.

C.CO²H
HC 6 1 2 C(OH)
HC 5 4 3 CH
C(OH)

Fig. 240.

$(CO^{2}H : OH : OH = 1.2.4.)$

Syn. — *Acide m-dioxybenzoïque dissymétrique. — Acide β-résorcylique.*

Il a été préparé en 1871 par Ascher en partant de l'acide sulfoconjugué du p-nitrotoluène solide, qu'on transforme successivement en amide et en dérivé diazoïque; ce dernier, traité par l'eau bouillante, donne un acide crésolsulfureux, dont le sel potassique, fondu avec la potasse, fournit l'acide cherché.

Le même corps a été obtenu par Blomstrand en oxydant par le mélange de bichromate et d'acide sulfurique l'acide α-crésylène-disulfureux, ce qui fournit un acide disulfobenzoïque qu'on transforme en acide dioxybenzoïque par fusion avec la potasse.

Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on chauffe, à 120-130 degrés, 1 partie de résorcine avec 4 parties de carbonate d'ammonium et 5 parties d'eau. Il est accompagné d'acides v-dioxybenzoïque et dioxyphtalique (Brunner et Senhofer);

2° En fondant avec la potasse caustique le résorcylaldéhyde ou l'acide ombellique, dérivé de l'ombelliférone. Ce dernier corps est l'anhydride interne d'un acide dioxycinnamique dont les noyaux phénoliques occupent la position *méta*, comme dans la résorcine; d'où le nom d'*acide résorcylique* donné à l'acide dioxybenzoïque correspondant par Tiemann et Reimer;

3° Dans l'oxydation du morin, $C^{30}H^{10}O^{14}$, par l'acide nitrique, en présence de l'acide acétique glacial. A cet effet, on ajoute 10 parties de morin dans 100 centimètres cubes d'acide acétique, puis 4 centimètres cubes d'acide ni-

trique concentré; on refroidit et l'on verse la solution rouge dans 10 parties d'eau, additionnée d'un léger excès d'eau de baryte. Il se fait un précipité d'oxalate de baryum, on filtre, on enlève l'excès de baryte par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther, véhicule qui s'empare de l'acide β-résorcylique (Hazura et Benedikt).

Pour le préparer, Kostanecki et Bistrzycki chauffent pendant une heure et demie, dans un appareil à reflux, 20 grammes de résorcine, 100 grammes de carbonate de potassium et 200 grammes d'eau. On laisse refroidir, on acidule par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther, qui enlève l'acide organique et la résorcine en excès. On agite la solution éthérée avec un soluté de carbonate sodique, on acidule celui-ci avec de l'acide chlorhydrique et on épuise avec de l'éther; à l'évaporation, il reste de l'acide β-résorcylique qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Il cristallise en aiguilles groupées en étoiles avec trois molécules d'eau (Ischer); parfois, il est en prismes aplatis retenant un équivalent d'eau seulement; par un refroidissement rapide, il se dépose en fines aiguilles sphériques, ou par une évaporation lente en longues aiguilles fines qui retiennent cinq équivalents d'eau (Blomstrand). Enfin, d'après Falhberg, il renferme cinq équivalents d'eau et perd à l'air une molécule seulement. Il exige à 17 degrés 381 parties d'eau pour se dissoudre; il est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther (B.). Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration violette intense, analogue à celle de l'acide salicylique, mais un peu plus foncée (B.). Il perd son eau de cristallisation au-dessus de 60 degrés, devient anhydre et fond à 194 degrés (Blomstrand), à 200 degrés, en se dédoublant en résorcine et acide carbonique (T. et R.); le point de fusion exact est 213 degrés, d'après Kostanecki et Bistrzycki.

Lorsqu'on le chauffe au bain de sable avec une fois et demie son poids d'anhydride acétique, il passe un mélange d'acide et d'anhydride acétiques, et il reste pour résidu une masse vitreuse qui fournit à la sublimation des aiguilles jaunes d'iso-euxanthone, $C^{26}H^{8}O^{8}$ (K. et B.).

Le *sel de potassium*, $C^{12}H^{5}KO^{8} + H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau (B. et S.).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{5}BaO^{8}$, a été obtenu par Ascher à l'état anhydre. Il peut retenir tantôt quatre, tantôt sept équivalents d'eau (B. et H.). Il est très soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^{5}CuO^{8} + 4\,H^{2}O^{2}$, est en prismes vert émeraude.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^{4}Cu^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, est une poudre cristalline, jaune, qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse avec du carbonate de cuivre (B. et S.).

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{5}AgO^{8}$, est un précipité blanc, anhydre, peu soluble.

Acide o-méthoxyl-p-oxybenzoïque.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{8} = C^{14}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{4} = OH.C^{6}H^{3}(OCH^{3}).CO^{2}H$.

Fig. 241.

On agite le dérivé acétylé correspondant, soit 15 parties dans un litre d'eau, et on ajoute 7,5 parties de permanganate dissous dans 1 litre d'eau; on concentre la liqueur filtrée et on la fait bouillir avec de la potasse en excès pour éliminer le groupe acétique; on acidule par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther. A l'évaporation, il reste un résidu sirupeux, qui finit par cristalliser.

C'est un acide fort, difficile à obtenir en cristaux nets, soluble dans l'eau; la solution aqueuse n'est pas colorée par le perchlorure de fer (Tiemann et Parrisius).

Le *sel d'argent* est assez soluble.
Le *sel de plomb* est fort peu soluble.

Acide p-méthoxylsalicylique.

$(CO^{2}H : OH : OCH^{3} = 1.2.4.)$

Tiemann et Parrisius ont préparé cet isomère à l'aide de l'iodure de méthyle et de l'acide β-résorcylique bisodé. Le produit de la réaction est un liquide huileux qu'on traite en solution éthérée par la potasse; on fait bouillir la solution alcaline, on acidule et on épuise par l'éther; on évapore ce dernier et on fait cristalliser le résidu dans l'eau.

Il est en aiguilles brillantes, anhydres, fusibles à 154 degrés, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse se colore en violet foncé par le chlorure ferrique, à la manière de l'acide salicylique; ses propriétés générales sont d'ailleurs semblables à celles de ce dernier corps.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont peu solubles. Leurs solutés donnent, avec l'ammoniaque et le chlorure de baryum, un sel basique, cristallin, peu soluble (T. et P.).

D'après Körner et Bertoni, le *sel sodique* cristallise avec une molécule d'eau, tandis que le *sel barytique* retient deux molécules d'eau, et celui *de plomb* un équivalent seulement.

Acide bromodioxybenzoïque.

Équiv... $C^{14}H^5BrO^8 + H^2O^2$.
Atom... $C^7H^5BrO^4 + H^2O = (OH)^2.C^6H^2Br.CO^2H$.

Lorsqu'on ajoute de l'acide bromhydrique à une solution aqueuse d'acide (a-)m-dioxybenzoïque, il se forme d'abord un précipité jaune qui se redissout, puis il se dépose des flocons bruns; en abandonnant le liquide à lui-même, il se dépose ensuite des aiguilles incolores de tribromorésorcine, fusible à 111 degrés. Avec le brome, on arrive au même résultat.

Mais, lorsqu'on fait réagir sur l'acide une molécule de brome, en solution éthérée, et qu'on évapore à sec, on obtient des cristaux solubles dans le chloroforme, l'alcool et l'éther, fondant vers 184 degrés, en se décomposant. C'est un dérivé monobromé dont les sels cristallisent facilement (Zehenter).

Acide dibromodioxybenzoïque.

Équiv... $C^{14}H^4Br^2O^8 + H^2O^2$.
Atom... $C^7H^4Br^2O^4 + H^2O = (OH)^2.C^6HBr^2.CO^2H$.

En faisant réagir une solution éthérée de brome en excès sur l'acide α-dioxybenzoïque, et en évaporant à sec, il reste un résidu cristallin qui abandonne à la benzine de la tribromorésorcine. Le résidu, repris par l'eau chaude, fournit des aiguilles incolores constituant le dérivé dibromé.

Il est assez soluble à chaud dans l'eau et dans l'acide sulfurique; la solution aqueuse est colorée en violet par le chlorure ferrique; elle précipite en blanc par le nitrate d'argent et par les acétates de plomb. Il fond à 214 degrés, en perdant de l'acide carbonique. Par une longue ébullition dans l'eau, il se transforme en dibromorésorcine, fusible à 84 degrés. La plupart de ses sels sont bien cristallisés (Z.).

III. — Acide para-dioxybenzoïque.

Équiv... $C^{14}H^6O^8 = C^{14}H^2(\underline{H^2O^2})^2O^4$.
Atom... $C^7H^6O^4 = (OH)^2.\overline{C^6H^3}.CO^2H$.

$C.CO^2H$ (1)
HC (6) — (2) C(OH)
(OH)C (5) — (3) CH
(4) CH

Fig. 242.

Syn. — *Acide oxysalicylique. — Acide gentisique. — Acide hydroquinoncarbonique.*

Il a été obtenu dès l'année 1861 par Lautemann, à l'état impur, en attaquant par les alcalis l'acide iodosalicylique :

$$C^{14}H^5IO^6 + KHO^2 = KI + C^{14}H^6O^8.$$

Le produit de la réaction contient de l'acide protocatéchique, car il fournit au-dessus de son point de fusion un mélange d'hydroquinon et de pyrocatéchine; cela tient, d'après Demole, à la présence de l'acide diiodosalicylique, car le dérivé monoiodé ne doit donner que de l'hydroquinon, alors que le dérivé diiodé fournit sous l'influence des alcalis un mélange des deux oxyphénols.

L'acide p-dioxybenzoïque a été ensuite trouvé par Hlasiwetz et Habermann en fondant avec de la potasse le principe cristallisable de la gentiane, gentianin de Pelletier et Caventou, gentisin ou acide gentisique de Leconte; il est alors accompagné de phloroglucine et d'acide acétique :

$$2\,C^{28}H^{10}O^{10} + 2\,O^2 + 4\,H^2O^2 = 2\,C^{12}H^{12}O^6 + C^4H^4O^4 + 2\,C^{14}H^6O^8.$$

Il prend encore naissance :

1° En fondant avec la potasse l'acide (a-)m-bromosalicylique. La réaction se fait plus régulièrement qu'avec le dérivé iodé (Keppert et Rakowski);

2° En partant de l'acide p-nitrosalicylique fusible à 228 degrés : on le traite successivement par l'étain et l'acide chlorhydrique, puis par l'acide azoteux, ce qui fournit un dérivé diazoïque, qu'on décompose par l'eau bouillante, ou qu'on transforme en acide p-iodosalicylique avec une solution concentrée d'acide iodhydrique (Goldberg).

Pour le préparer, on chauffe en vase clos, à 100 degrés, 1 partie d'hydroquinon avec 4 parties de bicarbonate de potassium et autant d'eau; on sépare rapidement le liquide, on l'épuise par l'éther pour enlever l'hydroquinon libre, on acidule et on traite encore par l'éther; ce dernier, à l'évaporation, laisse un résidu cristallin, qu'on décolore par le noir lavé; on traite la solution par un peu d'acétate neutre de plomb pour précipiter une impureté, on enlève l'excès de réactif par l'hydrogène sulfuré et on évapore, puis on fait cristalliser une dernière fois (Senhofer et Sarlay).

L'acide gentisique cristallise en aiguilles ou en prismes fusibles à 197 degrés (S. et S.), à 196-197 degrés (Goldberg), à 199-200 degrés (Miller). Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme (Miller); la solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration bleue qui passe au rouge en présence des carbonates alcalins. Le nitrate d'argent ammoniacal précipite la solution ammoniacale en blanc, puis il y a réduction (G.). Il se dissout dans 58,7 parties d'eau à 21 degrés (Liechti); dans 53 parties à 16 degrés (Demole).

A la distillation sèche, il donne de l'acide carbonique et de l'hydroquinon, parfois un peu de pyrocatéchine, notamment lorsqu'on le distille rapidement avec de la pierre ponce (Demole). Chauffé avec le chlorure ferrique, il donne également de l'acide carbonique, mais seulement du quinon (Nef).

En portant à 130 degrés un mélange formé de 1 partie d'acide libre, 1 partie d'anhydride phosphorique et 5 parties d'acide sulfurique, il y a formation d'un acide sulfoconjugué, dont le sel de potassium a pour formule :

$$C^{14}H^4K^2S^2O^{14} + H^2O^2.$$

Il réduit la liqueur de Fehling et ses solutions alcalines brunissent rapidement à l'air.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^5KO^4 + H^2O^2$, cristallise en gros prismes, assez solubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^5NaO^8 + 11\,Aq$, est en gros prismes plats, perdant à l'air trois molécules d'eau et retenant encore un équivalent d'eau à 100 degrés (S. et S.).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^5CaO^8 + 7\,Aq$, est en fines aiguilles ou en gros prismes, suivant la concentration.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^5BaO^8$, se dépose sous forme de cristaux radiés (H. et H.). Il se dissout dans 2,5 parties d'eau à 18 degrés (Miller).

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^5PbO^8 + H^2O^2$, est constitué par de fines aiguilles, fort peu solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^5CuO^8 + 2\,H^2O^2$ (?), cristallise en aiguilles.

Acide m-méthoxysalicylique.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)O^4$.
Atom... $C^8H^8O^4 = CH^3O.C^6H^3(OH).CO^2H$.

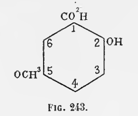


FIG. 243.

SYN. — *Acide α-méthylhydroquinon-formique.*

Il a été obtenu synthétiquement par Körner et Bertoni en faisant réagir à 220-225 degrés l'anhydride carbonique sur le dérivé sodé du méthylhydroquinon :

$$C^{14}H^7NaO^4 + C^2O^4 = C^{16}H^7NaO^8.$$

Tiemann et Müller oxydent par le permanganate l'aldéhyde acétométhoxysalicylique, ce qui fournit l'acide acétométhoxysalicylique, qu'on saponifie par une lessive de soude.

Il se dépose de l'eau bouillante en longues aiguilles, fusibles à 142 degrés. Il exige pour se dissoudre 587 parties d'eau à 10 degrés et 11 parties seulement à 100 degrés ; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; sa solution aqueuse est colorée en bleu par le chlorure ferrique.

Les *sels alcalins* sont anhydres et solubles.

Le *sel de baryum*, très soluble dans l'eau, a pour formule :

$$C^{16}H^7BaO^8 + 3\,H^2O^2.$$

Le *sel de plomb* est un précipité blanc, cristallin.

Le *sel d'argent* cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau, décomposables à 100 degrés, avec dépôt d'argent métallique.

IV. — Acide (v-)m-dioxybenzoïque.

Équiv... $C^{14}H^6O^8 + H^2O^2 = C^{14}H^2(H^2O^2)O^4$.
Atom... $C^7H^6O^4 + H^2O = (OH)^2.C^6H^3.CO^2H + H^2O$.

C.CO²H
(OH)C 6 1 2 C(OH)
HC 5 4 3 CH
CH

Fig. 244.

On a vu qu'il prend naissance, en même temps que son isomère (a-)m, lorsqu'on chauffe la résorcine à 120-125 degrés avec de l'eau et du carbonate d'ammonium (Brunner et Senhofer).

Il est plus soluble dans l'eau que cet isomère. Sa solution aqueuse, additionnée peu à peu de chlorure ferrique, donne une coloration violette, qui passe au bleu foncé. Il fond à 148-167 degrés, en se dédoublant partiellement en anhydride carbonique et en résorcine.

Sa solution aqueuse ne précipite pas par l'acétate de plomb, elle ne réduit pas l'azotate d'argent ammoniacal, mais réduit la liqueur de Fehling à l'ébullition. Additionnée d'eau de brome, elle dégage de l'acide carbonique et contient de la tribromorésorcine. Une solution éthérée donne avec le même réactif des dérivés de substitution.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^5KO^8$, cristallise en aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^5BaO^8 + Aq$, est en prismes courts, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^5CuO^8 + 4H^2O^2$, est en cristaux microscopiques, vert clair, perdant à 100 degrés sept équivalents d'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^5AgO^8$, est un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau.

Acide (v-)m-diméthyldioxybenzoïque.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^8 = C^{14}H^2(\underline{C^2H^4O^2})^2(O^4)$.
Atom... $C^9H^{10}O^4 = (CH^3O)^2.C^6H^3.CO^2H$.

Acide-éther obtenu par Lobry en faisant bouillir le nitrile correspondant, $C^{18}H^9AzO^4$, avec de l'eau de baryte concentrée jusqu'à saponification complète, ce qui exige trois ou quatre jours :

$$C^{18}H^9AzO^4 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{18}H^{10}O^8.$$

Il cristallise dans l'alcool en tablettes rectangulaires, fusibles à 179 degrés; il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, et le soluté n'est pas coloré par le chlorure ferrique (L.).

Acide (v-)m-méthyléthyldioxybenzoïque.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^8 = C^{14}H^2(C^2H^4O^2)(C^4H^6O^2)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^4 = CH^3O.C^6H^3(OC^2H^5).CO^2H$.

On fait bouillir avec un alcali le nitrile correspondant, $C^{20}H^{11}AzO^4$; on distille dans le vide le produit de la réaction.

Il cristallise dans l'alcool en tablettes ou en aiguilles prismatiques, fusibles à 66 degrés; il passe à 220-225 degrés, sous une pression de 0mm,90, et à 250-225 degrés sous celle de 0mm,170. Il est peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acétone, le sulfure de carbone (Lobry).

Acide (v-)m-diéthyldioxybenzoïque.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^8 = C^{14}H^2(C^4H^6O^2)^2O^4$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^4 = (C^2H^5O)^2.C^6H^3.CO^2H$.

On hydrate par les alcalis le nitrile correspondant, $C^{22}H^{13}AzO^4$. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 122 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool, encore moins dans la ligroïne, assez soluble dans la benzine, le chloroforme et l'acétone (L.).

V. — Acide protocatéchique.

Équiv... $C^{14}H^6O^8 + H^2O^2 = C^{14}H^2(H^2O^2)^2O^4 + H^2O^2$.
Atom... $C^7H^6O^4 + H^2O = (OH^2)^2.C^6H^3.CO^2H + H^2O$.

Fig. 245.

Syn. — *Acide (a)-o-dioxybenzoïque.*

Formation. — Préparation.

L'acide protocatéchique, en raison de ses relations avec plusieurs composés naturels, est le plus important des acides dioxybenzoïques. Il a été découvert en 1861 par Strecker en fondant avec de la potasse caustique l'acide pipérique:

$$C^{24}H^{10}O^8 + 8H^2O^2 = C^{14}H^6O^8 + C^4H^2O^8 + C^4H^4O^4 + C^2O^4 + 7H^2.$$

Il y a, en outre, production d'acides oxalique et acétique, avec dégagement d'hydrogène et d'anhydride carbonique. Strecker a vu le premier qu'en le chauffant, il fond et se dédouble nettement en gaz carbonique et en pyrocatéchine, d'où le nom d'acide protocatéchique :

$$C^{14}H^6O^8 = C^2O^4 + C^{12}H^6O^4.$$

L'acide protocatéchique prend naissance dans une foule de réactions :

1° Lorsqu'on fond avec la potasse caustique un grand nombre de matières organiques : la catéchine (Malin et Hlasiwetz); la maclurine (Hlasiwetz et Pfaundler); la résine de gaïac et l'acide gaïacique, le sang-dragon, le benjoin, l'opoponax, l'asa fœtida, la myrrhe, la résine du *Xanthorea hastilis* (Barth, Hlasiwetz); la morphine (Barth et Weidel); le cachou, l'eugénol (Kraut, Delden, Malin); l'acide hémipinique (Beckett, Wright); les acides sulfo-anisique, p-crésolsulfonique, sulfo-m-oxybenzoïque, iodo-p-oxybenzoïque, bromanisique, pipérique, hespéritique, férulique, pipéronylique, etc.;

2° Lorsqu'on traite l'acide quinique par l'eau de brome (Hesse) :

$$C^{14}H^{12}O^{12} + Br^2 = C^{14}H^6O^8 + 2HBr + 2H^2O^2.$$

On l'a trouvé parmi les produits de fermentation de cet acide en présence des schyzomycètes.

Si l'on opère à l'abri de l'air, la molécule quinique ne fournit que les acides formique, acétique et propionique (Lœw);

3° En chauffant à 140 degrés la pyrocatéchine avec de l'eau et du carbonate d'ammonium (Miller).

L'acide protocatéchique a été trouvé à l'état libre dans les fruits de l'*Illicium religiosum*, à côté du safrol et de l'acide shikimique (Eykmann).

Pour préparer l'acide protocatéchique, Strecker opère ainsi qu'il suit : il fond dans une capsule d'argent de la potasse caustique avec un peu d'eau, puis il ajoute par petites portions de l'acide pipérique; l'acide se dissout, la masse brunit et il se dégage de l'hydrogène. Lorsque le boursouflement a cessé, on dissout dans l'eau le produit de la réaction, on sursature par l'acide sulfurique et on agite avec l'éther, qui s'empare de l'acide protocatéchique et l'abandonne à l'évaporation.

Hlasiwetz et Grabowski conseillent de chauffer avec un peu d'eau, dans une capsule d'argent, 3 parties de potasse caustique et 1 partie d'eugénate de potassium; le mélange fond et il se dégage de l'hydrogène. On sursature par l'acide sulfurique dilué, on filtre et on agite avec de l'éther :

$$C^{20}H^{12}O^4 + 4O^2 = C^6H^6O^4 + C^{14}H^6O^8.$$

La présence de l'acide propionique n'a pas été constatée, mais on a caractérisé l'acide acétique, qui est un produit de décomposition. Les eaux mères renferment un peu de pyrocatéchine et d'hydroquinon.

On peut aussi prendre pour point de départ le kino de l'Inde. On pulvérise

finement ce corps et on l'ajoute peu à peu dans 3 parties de soude caustique fondue à une chaleur modérée. Dès que la masse a pris une teinte brun rougeâtre, on la dissout dans 20 parties d'eau chaude, on acidifie avec de l'acide sulfurique étendu et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures ; la liqueur filtrée est agitée avec de l'éther qui s'empare de l'acide organique, qu'on purifie ensuite par des cristallisations répétées (Stenhouse). On peut aussi passer par le sel plombique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré (Barth et Hlasiwetz).

PROPRIÉTÉS.

L'acide protocatéchique cristallise en aiguilles clinorhombiques, incolores, retenant une molécule d'eau de cristallisation; il fond à 199 degrés (H.); sa densité à 4 degrés est de 1,5415 (Schröder); 1 partie exige pour se dissoudre 53-55 parties d'eau à 14 degrés, 10-10,5 à 60 degrés, et 3,5 à 3,7 à 75-80 degrés (Nagaï et Tiemann). D'après Berthelot, la dissolution de l'acide hydraté dans l'eau absorbe $7^{Cal},08$. La chaleur de neutralisation a donné les résultats suivants :

$C^{14}H^6O^8$ (1 Éq. = 40 lit.)	+ NaO (1 Éq. = 4 lit.) à 16°,7 ...	$+ 12^{Cal},90$;
—	+ 2ᵉ NaO	$+ 7^{Cal},63$;
—	+ 3ᵉ NaO	$+ 0^{Cal},09$.

Ainsi, l'acide protocatéchique, en solution étendue, se comporte comme un acide monobasique énergique, comparable à l'acide acétique par exemple, et en même temps comme un phénol monoatomique bien caractérisé ; l'une des fonctions phénoliques tend à affecter le caractère alcoolique ordinaire en présence d'une grande quantité d'eau, celle-ci dissociant la combinaison basique du second ordre (B.).

L'acide protocatéchique est à peine soluble dans la benzine, même à chaud, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration vert bleu; la teinte devient d'un bleu magnifique, puis passe au rouge, sous l'influence d'une lessive de soude; ses solutions salines donnent avec le sulfate de fer une coloration violette; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal, mais non la liqueur de Fehling; elle donne avec l'acétate de plomb un précipité soluble dans l'acide acétique.

Chauffé graduellement, l'acide protocatéchique perd vers 100 degrés son eau de cristallisation, puis fond et se décompose au-dessus de 200 degrés en acide carbonique et pyrocatéchine :

$$C^{14}H^6O^8 = C^2O^4 + C^{12}H^6O^4.$$

Il éprouve la même décomposition lorsqu'on le fond avec de la soude (Barth et Schreder).

Chauffé à 100 degrés avec un excès de brome, il engendre de la tétrabromopyrocatéchine (H.).

Traité à 140 degrés par l'anhydride phtalique et l'acide sulfurique, il fournit

de l'alizarine (Baeyer et Caro). Chauffé seul ou en présence de l'acide benzoïque, avec de l'acide sulfurique, il donne une matière colorante qui teint le coton comme l'alizarine et qui paraît analogue à la rufiopine (Boucard et Nœlting):

$$2C^{14}H^6O^8 = 2H^2O^2 + C^{28}H^8O^{12}.$$

Lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse avec de l'acide arsénique et qu'on ajoute de l'éther au soluté refroidi, il se forme trois couches distinctes : celle du milieu fournit à l'évaporation une masse vitreuse d'*acide diprotocatéchique* :

$$2C^{14}H^6O^8 = H^2O^2 + C^{28}H^{10}O^{14}.$$

Cet acide, qui possède les propriétés des tanins, est transformé à l'ébullition par les acides minéraux en acide protocatéchique (Schiff); sa dissolution aqueuse est colorée en vert par les persels de fer. Schiff admet que les tanins qui se colorent en vert par le chlorure ferrique sont des anhydrides de l'acide protocatéchique, tandis que ceux qui se colorent en bleu sont les anhydrides de l'acide gallique et de ses dérivés.

En faisant réagir sur l'acide protocatéchique l'oxychlorure de phosphore, en solution éthérée, on obtient un *acide tétraprotocatéchique*, $C^{56}H^{18}O^{26}$:

$$4C^{14}H^6O^8 - 3H^2O^2 = C^{56}H^{18}O^{26}.$$

Cet anhydride, qui ne s'altère pas à l'air, est assez soluble dans l'eau, et le soluté présente les caractères des tanins; il se colore en vert par le chlorure ferrique, en rouge plus clair par les alcalins (S.).

En chauffant à 160 degrés un mélange intime d'acide arsénique sec et d'acide protocatéchique, il se forme un acide analogue à l'acide ellagique, l'*acide catellagique*, $C^{28}H^{10}O^{14}$, qui donne avec l'acide nitrique une solution rouge orangé (S.).

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide azoteux dans une solution éthérée d'acide protocatéchique, il y a formation d'acide oxalique et d'acide carboxytartronique, $C^8H^6O^{16}$; on constate en outre la présence d'un peu d'acide picrique, d'acide m-nitro-p-oxybenzoïque, d'α-dinitrophénol et de dinitrodioxyquinon, $C^{12}H^4(AzH^4)^2O^8$ (Grube).

L'acide anhydre absorbe deux molécules de gaz ammoniac et le sel formé, $C^{14}H^4(AzH^4)^2O^8$, perd son ammoniaque à l'air humide (Hesse).

Enfin, lorsqu'on traite une solution alcoolique d'acide protocatéchique par le gaz chlorhydrique, il se forme un *éther éthylique*, qui cristallise en prismes fusibles à 133-134 degrés (Fittig).

PROTOCATÉCHATES.

Ils ont été étudiés par Strecker, Hesse, Hlasiwetz et Barth.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^5CaO^8 + 2H^2O^2$, cristallise confusément en chouxfleurs (H.). Il retient parfois trois équivalents d'eau (H. et B.).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^5BaO^8 + 5Aq$, est en petites masses sphéroïdales. Dissous dans de l'eau de baryte saturée, il se dépose en mamelons, qui contiennent un excès de baryte (B.).

Le *sel de plomb*, desséché à 130 degrés, a pour formule :

$$C^{14}H^5PbO^8 + PbO.$$

Obtenu par double décomposition au moyen de l'acétate de plomb, il est sous forme d'un précipité amorphe (Strecker) ; mais en le dissolvant dans l'acide acétique dilué, il se dépose à l'état cristallin un sel ayant pour composition :

$$C^{14}H^5PbO^8 + H^2O^2.$$

Acide m-méthylprotocatéchique.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)O^4.$
Atom... $C^8H^8O^4 = CH^3O.C^6H^3(OH).CO^2H.$

CO^2H (1), 2, OCH^3 (3), OH (4), 5, 6

Fig. 246.

Syn. — *Acide vanillique.*

En vertu de ses deux atomicités phénoliques, l'acide protocatéchique, comme ses isomères, engendre plusieurs éthers intéressants, notamment l'acide vanillique, découvert et étudié par Tiemann.

Ce corps prend naissance :

1° Lorsqu'on oxyde par le permanganate la vanilline ou certains corps susceptibles d'engendrer cet aldéhyde, comme la coniférine, l'acétyleugénol, etc. Il se forme déjà lorsqu'on abandonne simplement la vanilline au contact de l'air ;

2° Dans la décomposition incomplète de l'acide diméthylprotocatéchique, par exemple lorsqu'on chauffe ce dernier corps à 140 degrés avec de l'acide chlorhydrique, mais il est accompagné de son isomère *para* (Tiemann) :

$$C^{14}H^2(C^2H^4O^2)(C^2H^4O^2)O^4 + HCl = C^2H^3Cl + C^{14}H^2(C^2H^4O^2)(H^2O^2)O^4.$$

Il cristallise dans l'eau en aiguilles brillantes, fusibles à 207 degrés ; 1 partie se dissout dans 850-860 parties d'eau à 14 degrés, dans 62-63 parties à 75-80 degrés, dans 39-40 parties à 95-100 degrés (T.). Il absorbe pour se dissoudre, en solution étendue, $5^{Cal},16$. Voici pour la chaleur de neutralisation :

$C^{16}H^8O^8$(crist.) + NaO (1 Éq. = 35 lit.) à 13°,9.. + $7^{Cal},48$;
— + 2° NaO.................... + $9^{Cal},74$;
— + 3° NaO.................... + $1^{Cal},37$.

En ajoutant au premier chiffre la chaleur de dissolution, prise en signe contraire, on a $+ 12^{Cal},64$ pour la chaleur dégagée par le premier équivalent de soude, soit en tout pour les trois équivalents :

$$+ 23^{Cal},75.$$

Les propriétés thermiques de cet acide sont donc celles d'un acide monobasique énergique et d'un phénol monoatomique (Berthelot).

L'acide vanillique est inodore, insipide, sublimable sans décomposition ; il est très soluble dans l'alcool, un peu moins dans l'éther ; ses solutions ne se colorent pas par les sels de fer.

L'action prolongée de l'acide chlorhydrique concentré le dédouble en éther méthylchlorhydrique et en acide protocatéchique :

$$C^{14}H^2(\underline{C^2H^4O^2})(\underline{H^2O^2})O^4 + HCl = C^{14}H^2(\underline{H^2O^2})(\underline{H^2O^2})O^4 + C^2H^3Cl.$$

Avec la potasse et le chloroforme, il donne de la vanilline et de l'acide aldéhydovanillique, $C^{18}H^8O^{10}$; il se comporte ici comme l'acide p-oxybenzoïque.

A la distillation sèche, le sel de calcium se dédouble en gaz carbonique et méthylpyrocatéchine :

$$C^{14}H^2(\underline{H^2O^2})(\underline{C^2H^4O^2})O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^2(\underline{H^2O^2})(\underline{C^2H^4O^2}).$$

Les vanillates sont pour la plupart solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc, volumineux, à peine soluble.

Le *sel d'argent* cristallise en flocons microscopiques ; il noircit rapidement lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau.

Acide p-méthylprotocatéchique.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{14}H^2(\underline{H^2O^2})(\underline{C^2H^4O^2})O^4.$

Atom... $C^8H^8O^4 = CH^3O.C^6H^3(OH).C^2O^4.$

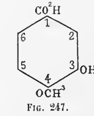


Fig. 247.

Syn. — *Acide isovanillique.* — *Acide méthylhypogallique.*

Il se forme :

1° Lorsqu'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique l'acide hémipinique, $C^{20}H^{10}O^{12}$:

$$C^{20}H^{10}O^{12} + HCl = CH^3Cl + C^2O^4 + C^{16}H^8O^8;$$

2° En chauffant avec de l'acide dilué l'acide diméthylprotocatéchique ; il se produit en même temps de l'acide vanillique (Tiemann);

3° En attaquant à 150-170 degrés l'acide protocatéchique par la potasse et l'iodure de méthyle, en présence d'un peu d'alcool méthylique (Matsmoto). Il ne se forme pas de vanillate de méthyle dans ces conditions (Tiemann et Reimer);

4° En soumettant à la distillation sèche l'acide méthylnorhémipinique, $C^{18}H^{8}O^{12}$ (Beckett et Wright) :

$$C^{18}H^{8}O^{12} = C^{2}O^{4} + C^{16}H^{8}O^{8};$$

5° En oxydant par le permanganate l'acide acétylhespérétinique, en solution acétique (Tiemann et Will).

Pour le préparer, on chauffe à 150-170 degrés une molécule d'acide protocatéchique avec deux molécules de potasse et deux molécules d'iodure de méthyle, avec addition d'un peu d'alcool méthylique. On évapore, on lave le résidu avec de l'eau, on le dissout dans l'éther et l'on agite la solution éthérée avec de la potasse ; celle-ci dissout les éthers méthyliques de l'acide protocatéchique et de l'acide isovanillique, celui de l'acide vératrique restant en dissolution dans l'éther ; on chauffe la solution potassique pour saponifier les éthers et l'on acidule avec de l'acide sulfurique; l'acide isovanillique se précipite, tandis que l'acide protocatéchique reste dissous (M.).

Il est plus commode de chauffer l'acide vératrique à 160 degrés avec de l'acide chlorhydrique. A 2 parties d'acide organique, on ajoute 75 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 1,2 de densité, étendu de deux fois son volume d'eau. L'opération est terminée lorsque les cristaux qui se déposent par le refroidissement sont entièrement transparents. On chasse l'acide chlorhydrique et l'on fait cristalliser dans l'eau. L'acide isovanillique retient de l'acide vératrique; pour l'en priver, on le transforme en dérivé acétylé, qu'on saponifie par la potasse étendue (Matsmoto).

Il cristallise en prismes transparents, brillants, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 250 degrés, sublimables presque sans décomposition. Il exige pour se dissoudre 1650-1700 parties d'eau à 14 degrés, et 155-160 parties à 100 degrés (M.); la solution n'est pas colorée par le chlorure ferrique.

Les *isovanillates alcalins* sont solubles dans l'eau.

Les *sels de calcium*, *de baryum*, *de magnésium* se déposent sous forme d'aiguilles incolores.

Le *sel de plomb*, obtenu par double décomposition, est un précipité cristallin, à peine soluble dans l'eau bouillante (M.).

Acide diméthylprotocatéchique.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{8} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{2}(\underline{\underline{C^{2}H^{4}O^{2}}})^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{4} + H^{2}O = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{3}.CO^{2}H + H^{2}O$.

SYN. — *Acide vératrique.* — *Acide biméthoxybenzoïque.*

Cet acide, qui est l'éther diméthylique phénolique de l'acide protocatéchique, a été identifié avec l'acide vératrique, trouvé autrefois par Merck dans les semences de cévadille, *Veratrum sabadilla*.

Merck épuise ces graines avec de l'alcool acidulé par l'acide sulfurique, précipite l'extrait par un lait de chaux, chasse l'alcool et traite la solution claire de vératrate de calcium par l'acide chlorhydrique : en abandonnant le tout dans un lieu frais, il se dépose des cristaux qu'on purifie par l'alcool et le noir animal lavé.

Il se forme dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant deux ou trois jours, l'eugénate de méthyle, dissous dans l'acide acétique, avec 2 parties de bichromate de potassium pulvérisé (Graebe et Borgmann);

2° En chauffant à 140 degrés une solution méthylique d'acide protocatéchique, d'iodure de méthyle et de potasse caustique (Kölle);

3° En oxydant par le permanganate le dérivé méthylé du créosol, méthylcréosol, $C^{14}H^4(C^2H^4O^2)^2$, qui est l'éther diméthylique de l'homopyrocatéchine (Tiemann et Mendelsohn);

4° Lorsqu'on chauffe avec de la soude alcoolique la vératrine de Couerbe, extraite du *Veratrum sabadilla* (Luff et Wright) :

$$C^{74}H^{57}AzO^{22} + H^2O^2 = C^{18}H^{10}O^8 + C^{56}H^{45}AzO^{16}.$$

Il se forme en même temps une base nouvelle, la *vérine ;*

5° Dans l'attaque à chaud, par la potasse alcoolique, de l'hexaméthylquercétine (Herzig);

6° Lorsqu'on oxyde par le permanganate la papavérine finement pulvérisée et mise en suspension dans l'eau. Il est accompagné d'acide papavérique et d'acide hémipinique (Goldschmidt) ;

7° En ajoutant du chlorure d'aluminium dans une solution sulfocarbonique de chlorure d'urée et d'éther diméthylique de la pyrocatéchine, d'après la méthode de Schmidt et Gattermann;

8° Lorsqu'on chauffe à 60-80 degrés une partie d'acide méthylhespérétinique, dissous dans le carbonate de sodium avec 100 parties d'eau, et qu'on ajoute 3 parties de permanganate de potassium dans 300 parties d'eau. On filtre, on concentre, on acidifie par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther. Ainsi obtenu, il fond à 174-175 degrés (Tiemann et Will).

Pour préparer l'acide vératrique, Tiemann et Matsmoto conseillent d'oxyder l'éther méthylique de l'eugénol. A cet effet, on émulsionne 1 partie d'eugénol méthylé dans 12 à 15 parties d'eau chauffée à 80-90 degrés, et l'on y verse peu à peu, en agitant, une solution chaude de 3,5 parties de permanganate de potassium dissous dans 25 à 30 parties d'eau. On filtre pour séparer l'hydrate manganique, on concentre et on précipite par l'acide chlorhydrique ; on purifie le produit par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il cristallise en aiguilles, qui retiennent une molécule d'eau lorsque la température est au-dessous de 50 degrés. Il fond à 175 degrés (M.), à 179°,5 (G. et K.); d'après Goldschmidt, il se ramollit à 179 degrés et fond à 181 degrés. Il peut être sublimé. Il exige, à 14 degrés, 2100 à 2150 parties d'eau pour se dissoudre, et seulement 160-165 parties à la température de 100 degrés (M.);

il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions ne sont pas colorées par les persels de fer.

Fondu avec la potasse caustique ou chauffé à 160 degrés avec de l'acide iodhydrique, il donne de l'acide protocatéchique. La baryte le dédouble en anhydride carbonique et en vératrol ou diméthylpyrocatéchine.

Les sels ont été étudiés par Kölle, Schrötter, Graebe et Borgmann.

Le *sel sodique*, qui cristallise en mamelons, a pour formule :

$$C^{18}H^{9}NaO^{8} + 2H^{2}O^{2}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{9}BaO^{8} + 3H^{2}O^{2}$, est en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool (K.).

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{9}AgO^{8}$, est un précipité blanc, volumineux (S.). Il se dissout dans l'eau chaude, qui l'abandonne en aiguilles (B. et G.).

Acide pipéronylique.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{8} = C^{14}H^{2}(\underline{C^{2}H^{4}O^{4}})O^{4}.$

Atom... $C^{8}H^{6}O^{8} = CH^{2}\langle {}^{O}_{O} \rangle C^{6}H^{3}.CO^{2}H.$

CO²H, 1, 2, 3, 4, 5, 6, O, O, CH²

Fig. 248.

Syn. — *Acide méthylène-protocatéchique.*

Cet acide, qui correspond à l'aldéhyde et à l'alcool pipéronylique, a été découvert par Fittig et Mielek. Il se forme lorsqu'on oxyde ces composés, ainsi que l'acide pipérique. On l'obtient encore lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthylène sur l'acide protocatéchique, en présence de la potasse (Fittig et Remsen) :

$$C^{14}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}O^{4} + C^{2}H^{2}I^{2} + 2KHO^{2} = 2KI + 2H^{2}O^{2} + C^{14}H^{2}(\underline{\underline{C^{2}H^{4}O^{4}}})O^{4}.$$

Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on oxyde le safrol avec une dissolution étendue de permanganate de potassium. Le safrol, $C^{20}H^{10}O^{4}$, est d'ailleurs identique, d'après Poleck, avec le shikimol d'Eykman :

$$C^{20}H^{10}O^{4} + 4O^{2} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{16}H^{6}O^{8};$$

2° Lorsqu'on oxyde la cubébine, $C^{20}H^{10}O^6$, par le même réactif, en solution alcaline bouillante. Il se dégage de l'acide carbonique et il y a formation d'acide oxalique (Pomeranz).

D'après Jobst et Hesse, l'acide pipéronylique existe à l'état de sel dans l'écorce du coto, arbre de la Bolivie.

Pour le préparer, Fittig et Ira Remsen chauffent en tubes scellés, d'abord au bain-marie, puis à 140 degrés, deux molécules d'acide protocatéchique, trois molécules d'iodure de méthylène et six molécules de potasse caustique. Le produit de la réaction est repris par l'alcool bouillant, on ajoute de l'eau et l'on fait bouillir avec de la potasse pour décomposer l'éther méthylénique qui a pu se former. L'acide chlorhydrique donne alors un précipité brun, amorphe; puis, la liqueur filtrée, privée d'alcool, laisse déposer des cristaux bruns, qu'on purifie par cristallisation et par sublimation.

Pour extraire l'acide pipéronylique de l'écorce du coto, Jobst et Hesse traitent d'abord cette dernière par l'éther, puis par un lait de chaux; on acidule avec l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther, qui s'empare de l'acide organique. On chasse l'éther, on reprend le résidu par l'alcool et on le purifie par plusieurs cristallisations. Il est préférable de passer par le sel de potassium, qu'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool chaud, l'acide libre cristallisant mal.

L'acide pipéronylique cristallise dans l'eau, par un refroidissement lent, en cristaux délicats, enchevêtrés; il se dépose dans l'alcool en aiguilles incolores, sublimables en prismes, fusibles à 227°,5-228 degrés (F.), à 229 degrés (J. et H.). Il est peu soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'éther et le chloroforme, assez soluble dans l'alcool bouillant.

A la température ordinaire, le brome et l'amalgame de sodium n'ont aucune action sur lui. L'acide sulfurique le dissout : le soluté, d'abord jaune, puis brun et enfin noir, contient de l'acide protocatéchique. Avec l'acide nitrique fumant, il y a production d'un dérivé nitré, $C^{16}H^5(AzO^4)O^8$, qui cristallise en paillettes jaunes, fusibles à 172 degrés; avec l'acide ordinaire, il y a oxydation et production de *méthylène-nitro-pyrocatéchine*, $C^{14}H^5(AzO^4)O^4$, corps qui cristallise en longues aiguilles, fusibles à 148 degrés (J. et H.).

Chauffé à 170 degrés avec de l'acide chlorhydrique dilué, l'acide pipéronylique se dédouble en charbon et en acide protocatéchique :

$$C^{16}H^6O^8 = C^2 + C^{14}H^6O^8.$$

Vers 200 degrés, par suite d'une réaction secondaire, on obtient du charbon, de l'acide carbonique et de la pyrocatéchine (F. et R.) :

$$C^{16}H^6O^8 = C^2 + C^2O^4 + C^{12}H^6O^4.$$

Il se comporte donc comme le pipéronal qui fournit, dans les mêmes conditions, du carbone pur et de l'aldéhyde protocatéchique.

Il donne avec les bases des sels bien définis, qui ont été étudiés par Fittig, Mielck, Jobst et Hesse.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^5KO^8 + H^2O^2$, cristallise en longues aiguilles (J. et H).

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^5NaO^8 + H^2O^2$, est en petits prismes, très solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'ammonium* présente les mêmes caractères.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^5CaO^8 + 3Aq$, se dépose sous forme d'aiguilles groupées en étoiles, peu solubles dans l'eau

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^5BaO^8 + Aq$, est en prismes brillants, aplatis, assez solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^5PbO^8 + Aq$, est un précipité blanc, cristallin.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^5CuO^8 + Aq$, est un beau précipité vert, cristallin, que l'eau dédouble en acide libre et en sel basique :

$$2(C^{16}H^5CuO^8.HO) = C^{16}H^5CuO^8.CuHO^2 + C^{16}O^8.$$

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^5AgO^8$, est un précipité blanc, anhydre, cristallin, non altérable à la lumière, assez soluble dans l'eau chaude.

Le *sel de quinine*, $C^{16}H^6O^8C^{40}H^{24}Az^2O^4 + H^2O^2$, est en cristaux blancs, groupés en mamelons (J. et H.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{16}H^6O^8)$, est un liquide mobile, réfringent, à odeur de fruits.

Acide méthyléthylprotocatéchique.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^8 = C^{14}H^2(C^2H^4O^2)(C^4H^6O^2)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^4 = CH^3O.C^6H^3(OC^2H^5).CO^2H$.

Fig. 249.

Syn. — *Acide éthylvanillique. — Acide étho-méthoxybenzoïque.*

Cet acide, qui est l'éther phénolique de l'acide vanillique, a été obtenu par Tiemann en oxydant l'éther éthylique correspondant de la vanilline. C'est également un produit d'oxydation de l'éthyl-eugénol (Graebe et Borgmann).

Il cristallise en aiguilles blanches, qui rappellent l'acide anisique. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 190 degrés en un liquide limpide, qui se concrète à 185 degrés; on peut le sublimer entre deux verres de montre.

Chauffé à 120 degrés, en tubes scellés, avec de l'acide iodhydrique à 39 pour 100, il donne de l'acide protocatéchique, ainsi que des iodures de méthyle et d'éthyle (Wassermann).

Acide propylvanillique.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{8} = C^{14}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{6}H^{8}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{4} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}(OC^{3}H^{7}).CO^{2}H$.

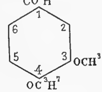


Fig. 250.

Syn. — *Acide propylméthylprotocatéchique.*

Obtenu par Cahours en oxydant le propyleugénol. On délaye ce produit de substitution dans dix fois son poids d'eau, on y ajoute une dissolution étendue et chaude de permanganate de potassium et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles satinées, et dans l'alcool, par une évaporation lente, en beaux prismes, à peine solubles dans l'eau froide (Cahours).

Cahours a préparé par une méthode analogue :

1° L'*acide butylméthylprotocatéchique* ou *acide butylvanillique :*

$$C^{24}H^{16}O^{8} = C^{14}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{8}H^{10}O^{2})O^{4},$$

au moyen du butyleugénol;

2° L'*acide amylméthylprotocatéchique :*

$$C^{26}H^{18}O^{8} = C^{14}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{10}H^{12}O^{2})O^{4},$$

au moyen de l'amyleugénol.

Ces acides ressemblent au dérivé propylique et cristallisent facilement.

Acide éthylène-protocatéchique.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{8} = C^{14}H^{2}(\underline{C^{4}H^{6}O^{4}})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{4} = C^{2}H^{4}.O^{2}C^{6}H^{3}.CO^{2}H$.

C'est l'homologue supérieur de l'acide pipéronylique.

Il a été préparé synthétiquement par Fittig et Macalpine en faisant réagir 10 parties de bromure d'éthylène sur 3,5 parties d'acide protocatéchique et 4,5 parties de potasse solide. On agite le tout jusqu'à ce que la potasse soit dissoute; après cinq à six heures de chauffe au bain-marie, le tube contient

des cristaux de bromure de potassium, et un liquide coloré qui se prend en masse par le refroidissement; on traite le produit par de la potasse alcoolique bouillante, on chasse l'alcool, on sursature par l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther, véhicule qui s'empare de l'acide organique à l'état d'une masse brune, qu'on purifie par le charbon, par cristallisation et par sublimation.

L'acide éthylène-protocatéchique se dépose dans l'eau en cristaux incolores et confus, dans l'alcool en mamelons formés de petits prismes brillants. Il est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool. Il fond à 133°,5, puis se sublime sans décomposition en prismes brillants.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^7CaO^8 + H^2O^2$, est en gros prismes monocliniques, fort peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^7BaO^8 + H^2O^2$, est en gros prismes volumineux, qui paraissent appartenir au système rhombique. Il est peu soluble dans l'eau; la solution donne avec le chlorure ferrique un précipité jaune (F. et M.).

En étudiant l'action du chlorure de phosphore sur ce corps, Fittig et Macalpine ont préparé un dérivé dichloré, $C^{18}H^6Cl^2O^8$, en atomes :

$$C^9H^6Cl^2O^4 = C^2H^2Cl^2.O^2.C^6H^3.CO^2H.$$

Acide acétylvanillique.

$$\text{Équiv...}\quad C^{20}H^{10}O^{10} = C^{14}H^2(C^2H^4O^2)(C^4H^4O^4)O^4.$$
$$\text{Atom...}\quad C^{10}H^{10}O^5 = CH^3O.C^6H^3(C^2H^3O^2).CO^2H.$$

Obtenu par Tiemann et Nagaï au moyen de l'acide vanillique et de l'anhydride acétique.

Il cristallise dans l'alcool faible en fines aiguilles incolores, fusibles à 142 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*acide acétylisovanillique* s'obtient comme le précédent, au moyen de l'acide isovanillique. Il cristallise dans l'alcool étendu en lamelles, fusibles à 206-207 degrés, très peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (Matsmoto).

Acide benzoylvanillique.

$$\text{Équiv...}\quad C^{30}H^{12}O^{10} = C^{14}H^2(C^2H^4O^2)(C^{14}H^6O^4)O^4.$$
$$\text{Atom...}\quad C^{15}H^{12}O^5 = CH^3O.C^6H^3(C^7H^5O^2).CO^2H.$$

$$[CO^2H : OCH^3 : C^7H^5O^2 = 1.3.4.]$$

On traite par le bichromate de potassium, en solution acétique, le benzoyleugénol de Cahours.

Il cristallise en lamelles miroitantes, fusibles à 178 degrés, peu solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il est saponifié par les alcalis bouillants, qui le dédoublent en acides benzoïque et vanillique (Tiemann et Kraaz).

Dérivés de substitution.

Acide bromoprotocatéchique.

Équiv... $C^{14}H^{5}BrO^{8} = C^{14}HBr(H^{2}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{5}BrO^{4} = (OH^{2})^{2}.C^{6}H^{2}Br.CO^{2}H$.

Obtenu par Barth en attaquant par le brome l'acide protocatéchique.

Il se dépose de l'eau chaude, par le refroidissement, en aiguilles rhombiques, très fines. Chauffé à 100 degrés avec un excès de brome, il se transforme en tétrabromocatéchine, $C^{12}H^{2}Br^{4}O^{4}$:

$$C^{14}H^{5}BrO^{8} + 3Br = C^{2}O^{4} + 3HBr + C^{12}H^{2}Br^{4}O^{4}.$$

Acide bromovanillique.

Équiv... $C^{16}H^{7}BrO^{8} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{7}BrO^{4} + H^{2}O = CH^{3}O.C^{6}H^{2}Br(OH).CO^{2}H + H^{2}O$.

On saponifie par une lessive alcaline bouillante l'acide bromacétovanillique, et on précipite la solution alcaline par l'acide sulfurique étendu.

Il cristallise en aiguilles brillantes, retenant une molécule d'eau, qu'il perd à 100 degrés. L'acide anhydre fond à 192-193 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Traité par l'éther méthyliodhydrique, en présence de la potasse, il fournit un bromovératrate de méthyle, dont l'acide est identique avec l'acide bromovératrique qui résulte de la bromuration directe de l'acide vératrique (Matsmoto).

Acide acétobromovanillique.

Équiv... $C^{20}H^{9}BrO^{10} = C^{14}HBr(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{9}BrO^{5} = CH^{3}O.C^{6}H^{2}Br(C^{2}H^{3}O^{2}).CO^{2}H$.

Il prend naissance, en même temps que l'acide bromovanillique, lorsqu'on traite par le brome une solution aqueuse d'acide acétovanillique. L'acide bromovanillique est transformé en dérivé acétylé lorsqu'on traite le produit brut par l'anhydride acétique.

Il cristallise en prismes brillants, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 165-167 degrés (M.).

Acide bromovératrique.

Équiv... $C^{18}H^{9}BrO^{8} = C^{14}HBr(C^{2}H^{4}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{9}BrO^{4} = (CH^{3}O)^{2}.CH^{2}Br.CO^{2}H$.

Cet acide, obtenu par Kölle, se prépare aisément en ajoutant peu à peu une molécule de brome dans une dissolution aqueuse et chaude d'une molécule

d'acide libre. Par le refroidissement, il se dépose en aiguilles incolores, à peine solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il fond à 183-184 degrés (Matsmoto).

Acide bromopipéronylique.

Équiv... $C^{16}H^{5}BrO^{8}$.
Atom ... $C^{8}H^{5}BrO^{4} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{2}Br.CO^{2}H$.

Lorsqu'on ajoute peu à peu deux molécules de brome à une molécule d'acide pipérique, il se dépose de l'acide inaltéré et les eaux mères contiennent un corps résineux qui fournit à la distillation avec du carbonate sodique des aiguilles incolores de *pipéronal bromé*, $C^{16}H^{5}BrO^{6}$. Oxydé par le permanganate, ce corps fournit l'acide bromopipéronylique, sous forme de cristaux fusibles à 204-205 degrés, sublimables sans décomposition (Fittig et Mielck).

ACIDES NITROVANILLIQUES.

Équiv... $C^{16}H^{7}AzO^{12} = C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{8} = C^{14}H(AzO^{4})(C^{2}H^{4}O^{2})(H^{2}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{7}AzO^{6} = CH^{3}O.C^{6}H^{2}(AzO^{2})(OH).CO^{2}H$.

1° *Acide α.*

$(CO^{2}H : OCH^{3} : OH : AzO^{2} = 1.3.4\ldots ?)$

Obtenu par Tiemann et Matsmoto en saponifiant par la soude l'acide nitracétovanillique, qu'on prépare en traitant directement l'acide vanillique par l'acide nitrique fumant. La solution alcaline, refroidie et concentrée, est-elle sursaturée par l'acide sulfurique, le dérivé nitré se précipite ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool faible.

Il est en aiguilles incolores, brillantes, denses, commençant à se décomposer vers 210 degrés, sans entrer en fusion. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud ; par le refroidissement, la partie dissoute à l'ébullition ne se sépare que très lentement, sous forme d'un liquide huileux qui se concrète peu à peu. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément (T. et M.).

2° *Acide β.*

$(CO^{2}H : OCH^{3} : OH : AzO^{2} = 1.3.4.5.)$

Corps isomérique avec le précédent, obtenu par Weselsly et Benedikt et attaquant par le permanganate, vers 70 degrés, le nitroacétyl-eugénol ; on saponifie ensuite par la soude le produit d'oxydation.

Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 202 degrés. Il se dissout dans l'eau chaude avec une coloration jaune, et dans l'ammoniaque avec une teinte jaune orangé, assez foncée.

Acide acétonitro-isovanillique.

Équiv... $C^{20}H^9AzO^{14} = C^{14}H(AzO^4)(C^2H^4O^2)(C^4H^4O^4)O^4$.
Atom... $C^{10}H^9AzO^7 = CH^3O.C^6H^2(AzO^2)(C^2H^3O).CO^2H$.

$[CO^2H : C^2H^3O : OCH^3.AzO^2 = 1.3.4.6.]$

Les acides vanilliques sont énergiquement attaqués par l'acide nitrique fumant, avec production d'acide oxalique; mais on peut nitrer leurs dérivés acétylés.

L'*acide nitré* cristallise dans l'alcool faible en fines aiguilles, fusibles à 181-182 degrés, en se décomposant partiellement. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, davantage dans l'alcool et dans l'éther.

L'*acide isonitré* cristallise en aiguilles brillantes, fondant à 168-169 degrés. Il est très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. La potasse aqueuse le dédouble en acide acétique et en acide isovanillique nitré.

Acide nitro-isovanillique.

Équiv... $C^{16}H^7AzO^{12} = C^{16}H^7(AzO^4).O^8$.
Atom... $C^8H^7AzO^6 = CH^3O.C^6H^2(AzO^2)(OH).CO^2H$.

Il se dépose de sa solution aqueuse en aiguilles brillantes, groupées en amas sphériques, fusibles à 172-173 degrés. Il est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther (Matsmoto).

Acide nitropipéronylique.

Équiv... $C^{16}H^5AzO^{12} = C^{16}H^5(AzO^4)O^8$.
Atom... $C^8H^5AzO^6 = CH^2.O^2.C^6H^2(AzO^2).CO^2H$.

SYN. — *Acide méthylène-nitro-protocatéchique.*

Lorsqu'on traite à froid l'acide pipéronylique par l'acide nitrique fumant, il y a formation de méthylène-dinitro-pyrocatéchine, dégagement d'acide carbonique et production d'un acide nitré, qu'on isole à l'aide d'une lessive de potasse caustique.

L'acide nitropipéronylique cristallise en paillettes jaunes, brillantes, fusibles à 172 degrés. Il est soluble dans l'eau bouillante, et le soluté ne se colore pas par le chlorure ferrique ; il se dissout aisément dans les lessives alcalines, avec une coloration jaune, qui vire au brun rougeâtre après quelque temps, et qui devient rouge sang à l'ébullition. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit un amide dont la combinaison chlorhydrique est peu stable, quoique bien cristallisée (Jobst et Hesse). Les sels sont en général bien cristallisés. Ils fusent vivement lorsqu'on les chauffe.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^4Ag(AzO^4)O^8$, est blanc, anhydre et cristallin (J. et H.).

Acide nitrovératrique.

Équiv... $C^{18}H^{9}AzO^{12} + Aq = C^{14}H(AzO^{4})(C^{2}H^{4}O^{2})O^{4} + Aq.$
Atom... $C^{6}H^{9}AzO^{6} + Aq = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{2}(AzO^{2}).CO^{2}H + Aq.$

Syn. — *Acide diméthylnitroprotocatéchique.*

On délaye l'acide vératrique, séché à 100 degrés, dans de l'acide azotique d'une densité de 1,25, puis on chauffe graduellement au bain-marie jusqu'à ce que la réaction commence. Lorsqu'elle est achevée, l'eau précipite des produits nitrés sous forme de flocons jaunes, qui ne se déposent que très lentement. On les lave à l'eau froide et on les traite par l'ammoniaque, laquelle s'empare seulement de l'acide nitré; on précipite la solution ammoniacale par l'acide chlorhydrique et on purifie le précipité par cristallisation dans l'eau bouillante. Les produits secondaires de la préparation sont des dérivés nitrés de la diméthylprotocatéchiue. Lorsqu'on opère avec l'acide nitrique fumant, il y a formation de trinitrovaléral.

L'acide nitrovératrique cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il retient un équivalent d'eau qui se dégage à 100 degrés (Tiemann et Matsmoto; Merck).

Le *sel d'ammonium*, $C^{18}H^{8}(AzH^{4})AzO^{12}$, qu'on prépare en chauffant à 100 degrés l'acide avec de l'ammoniaque alcoolique, cristallise par le refroidissement en aiguilles d'un jaune pâle, très solubles dans l'eau, beaucoup même dans l'alcool. Il perd déjà de l'ammoniaque à 100 degrés. Lorsqu'on le fait digérer à chaud avec un excès d'ammoniaque alcoolique, il se produit des combinaisons basiques.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{8}AgAzO^{12}$, se prépare par double décomposition. Il est soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en belles aiguilles jaune pâle, inaltérables à la lumière.

Lorsqu'on sursature de gaz chlorhydrique une solution alcoolique d'acide nitrovératrique, il reste à l'évaporation et précipitation par l'eau une huile jaune qui se concrète et cristallise dans l'alcool faible en prismes nacrés, aplatis, fusibles à 99-100 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. C'est l'éther nitrovératrique, $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{9}AzO^{12})$, qui prend également naissance dans la nitration de l'éther diméthylprotocatéchique (Tiemann et Matsmoto).

Acide dinitroprotocatéchique.

Équiv... $C^{14}H^{4}AzO^{16} = C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{8}.$
Atom... $C^{7}H^{4}AzO^{8} = (OH^{2})^{2}.C^{6}H(AzO^{2})^{2}.CO^{2}H.$

On ne connaît que le dérivé méthylé, ou acide dinitro-isovanillique, $C^{16}H^{6}Az^{2}O^{16} + H^{2}O^{2}$, en atomes :

$$CH^{3}O.C^{6}H(AzO^{2})^{2}.CO^{2}H + H^{2}O.$$

Obtenu par Forster et Matthiessen en chauffant modérément l'acide isovanillique avec de l'acide nitrique étendu d'eau.

Il cristallise en prismes monocliniques.

VI. — Acide dioxybenzoïque symétrique.

Équiv... $C^{14}H^6O^8 + 3Aq = C^{14}H^2(H^2O^2)^2O^4 + 3Aq$.
Atom... $C^7H^6O^4 + 3Aq = (OH^2)^2.C^6H^3.CO^2H + 3Aq$.

C.CO²H
HC 6 1 2 CH
(OH)C 5 4 3 C(OH)
CH

Fig. 251.

Syn. — *Acide m-m-dioxybenzoïque symétrique.* — *Acide α-résorcylique.*

Il a été obtenu en 1871 par Barth et Senhofer en fondant avec de la potasse caustique l'acide (s-)benzoïque-m-disulfonique, qu'on prépare d'ailleurs directement en chauffant à 250 degrés, en vase clos, l'acide benzoïque avec de l'acide sulfurique et de l'anhydride benzoïque. On neutralise la solution alcaline par l'acide sulfurique et l'on agite avec de l'éther, qui s'empare de l'acide dioxybenzoïque formé. On obtient le même corps lorsqu'on fait fondre avec de la potasse les dérivés sulfonés des acides m-bromobenzoïque ou p-bromobenzoïque (Böttinger).

Il cristallise en prismes ou en aiguilles, fusibles à 232-233 degrés, retenant trois équivalents d'eau qui s'éliminent vers 105 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther ; sa solution ne se colore pas par les persels de fer et ne précipite pas par l'acétate de plomb. L'acide sulfurique le colore en rouge et le soluté abandonne à l'eau une poudre cristalline verte, qui est de l'anthrachrysone, $C^{28}H^8O^{12}$.

Chauffé au-dessus de 350 degrés, il se dédouble en acide carbonique et en résorcine ; à une température convenable, on observe la production d'anthrachrysone, corps dont la formation est caractéristique ; en le chauffant avec de l'acide benzoïque et de l'acide sulfurique, la même matière colorante prend naissance, en même temps que la xanthopurpurine, $C^{28}H^8O^8$; en remplaçant l'acide benzoïque par l'acide cinnamique, on obtient l'anhydride de l'acide m-oxyanthracoumarique, $C^{32}H^{10}O^{10}$.

Les sels ont été étudiés par Barth et Senhofer.

Le *sel ammoniacal*, qui est très soluble, cristallise en aiguilles incolores.

Le *sel de soude*, $C^{14}H^5NaO^8 + H^2O^2$, est en cristaux aiguillés.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^5BaO^8 + 2\,H^2O^2$, constitue des agrégations mamelonnées formées de pyramides quadrangulaires. Il perd une partie de son eau de cristallisation un peu au-dessus de 100 degrés.

Le *sel de cadmium*, $C^{14}H^5CdO^8 + 9\,Aq$, est en aiguilles microscopiques.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^5CuO^8 + 7\,Aq$, se dépose sous forme de petites aiguilles d'un bleu verdâtre, assez solubles dans l'eau. Il perd son eau de cristallisation à 105 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^5AgO^8 + H^2O^2$, est un précipité blanc, cristallin, qui se colore à la lumière. Il est notablement soluble dans l'eau. Il devient anhydre à 105 degrés.

Acide diméthyl-α-résorcylique.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^8 = C^{14}H^2(\overline{C^2H^4O^2})^2O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^4 = (CH^3O)^2.C^6H^3.CO^2H$.

A un mélange de 5 parties de diméthylorcine et de 500 parties d'eau bouillante, on ajoute peu à peu, en agitant constamment, une solution de 13 parties de permanganate de potassium dans 1 litre d'eau. On chauffe au bain-marie, on filtre, on concentre, on acidifie par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther. La solution éthérée est agitée avec du carbonate d'ammonium et l'acide dissous est précipité à nouveau par l'acide chlorhydrique (Tiemann et Streng).

On arrive au même résultat lorsqu'on chauffe une molécule d'acide α-résorcylique, en solution méthylique, avec une molécule de potasse caustique et trois molécules d'iodure méthylique ; il se forme un éther méthylique qu'on saponifie par les alcalis (T. et S.).

C'est un acide-éther qui cristallise en aiguilles fines, fusibles à 175-176 degrés, très solubles dans l'alcool et l'éther.

Les *sels alcalins* et *alcalino-terreux* sont très solubles dans l'eau.

Les *sels d'argent, de plomb, de zinc, de fer* sont des précipités cristallins.

Acide diéthyl-α-résorcylique.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^8 = C^{14}H^2(\overline{C^4H^6O^2})^2O^4$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^4 = (C^2H^5O)^2.C^6H^3.CO^2H$.

Obtenu par Barth et Senhofer en chauffant à 130 degrés l'acide dioxybenzoïque avec de la potasse et de l'éther éthyliodhydrique, en présence de l'alcool. Il cristallise dans l'eau en aiguilles prismatiques, fusibles à 87-80 degrés. Distillé avec de la chaux, il fournit de la diéthylrésorcine (Barth).

Acide bromodioxybenzoïque.

Équiv... $C^{14}H^5BrO^8 + H^2O^2$.
Atom... $C^7H^5BrO^4 + H^2O$.

On ajoute une quantité calculée d'eau de brome dans une solution aqueuse et froide d'acide dioxybenzoïque. On chasse au bain-marie l'acide bromhydrique,

on reprend le résidu par l'eau chaude : l'acide monobromé se dépose par le refroidissement (Barth et Senhofer).

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 253 degrés, retenant une molécule d'eau de cristallisation. Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique, qui prend une coloration rouge intense; en ajoutant de l'eau, il se précipite des flocons verts d'anthrachrysone. Fondu avec la potasse, il se convertit en acide gallique :

$$C^{14}H^5BrO^8 + H^2O^2 = HBr + C^{14}H^6O^{10}.$$

Le *sel de potassium* est en aiguilles très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* cristallise dans l'eau en longues aiguilles.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^4CuBrO^8 + 2H^2O^2$, se prépare en faisant bouillir l'acide avec l'hydrate de cuivre. Il est en grains vert clair, formés de prismes microscopiques, se dissolvant à peine dans l'eau froide et notablement dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^4AgBrO^8$, se prépare par précipitation avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent. C'est un précipité jaunâtre, amorphe (B. et S.).

Acide tribromodioxybenzoïque.

Équiv... $C^{14}H^3Br^3O^8$.
Atom... $C^7H^3Br^3O^4$.

Au contact du brome, l'acide dioxybenzoïque de Barth et Senhofer se liquéfie, avec dégagement d'acide bromhydrique; en chassant l'excès de brome, il reste une masse cristalline, jaune, qu'on purifie dans l'eau bouillante.

C'est un dérivé tribromé, très soluble dans l'eau chaude, fondant vers 183 degrés (B. et S.).

VII. — Acides de Leeds et de Rochleder.

Équiv... $C^{14}H^6O^8$.
Atom... $C^7H^6O^4$.

La théorie atomique, comme toute autre théorie du reste, prévoit l'existence des six acides dioxybenzoïques qui viennent d'être décrits : un seul dérive de l'hydroquinon ou p-dioxybenzol, l'acide gentisique ou p-dioxybenzoïque; deux appartiennent à la série de la pyrocatéchine ou s-dioxybenzol, les acides o-dioxybenzoïque et protocatéchique; trois dérivent de la résorcine : les acides α et β-résocyliques et l'acide (v-)m-dioxybenzoïque.

On a décrit d'autres acides répondant à la formule $C^{14}H^6O^8$, mais il est probable qu'ils viendront se ranger dans les précédents, après une étude plus approfondie.

1° *Acide de Leeds.*

On abandonne pendant plusieurs mois du toluène, saturé d'acide hypoazotique.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles transparentes, se sublimant, sans

fondre, vers 170 degrés. Il est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, la benzine et le chloroforme ; sa solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure ferrique.

2° *Acide escioxalique.*

D'après Rochleder, une lessive bouillante de potasse concentrée décompose l'esculine, $C^{30}H^{16}O^{18}$, en acides formique, oxalique et escioxalique, ce dernier étant isomère avec l'acide protocatéchique. La dissolution se fait avec une coloration rouge, qui passe au jaune et au vert foncé dans les parties qui sont en contact avec l'air. En versant le tout dans de l'acide sulfurique étendu, il se sépare un produit résineux, noirâtre, on concentre le soluté filtré et on l'épuise par de l'éther alcoolisé. Il est préférable de remplacer la potasse par la baryte et d'opérer dans une atmosphère d'hydrogène, qu'on remplace finalement par de l'acide carbonique qui précipite l'excès de baryte ; on acidule avec de l'acide sulfurique et on épuise par l'éther.

L'acide de Rochleder est en cristaux microscopiques, ayant pour formule :

$$C^{14}H^{6}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

La solution aqueuse n'est pas colorée par le sulfate ferreux ; mais, si l'on ajoute du carbonate sodique, le mélange devient bleu foncé. Le chlorure ferrique donne une coloration rouge brun, qui devient violette en présence de la soude.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES DIOXYBENZOIQUES.

Ascher. — Sur un acide dioxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXXII, 234.

Barth. — Acide dioxybenzoïque. *Soc. chim.*, XI, 418.

Barth et Senhofer. — Sur les acides dioxybenzoïques. *Soc. chim.*, XVI, 334.

— Dérivés de l'acide dioxybenzoïque. *Ibid.*, XVIII, 456.

Berthelot. — Chaleur de dissolution et de neutralisation de l'acide protocatéchique. *Ann. chim. et phys.* [6], VII, 175.

Blomstrand. — Sur l'acide crésylènc-disulfureux et sur l'acide dioxybenzoïque qui en dérive. *Soc. chim.*, XIX, 261.

Bouvard et Nœtling. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide protocatéchique. *Soc. chim.*, XXXVII, 394.

Brunner et Senhofer. — Introduction du groupe carboxyle dans les phénols et les acides aromatiques. *Soc. chim.*, XXXV, 189.

Cahours. — Recherches sur les eugénols substitués. *Soc. chim.*, XXVIII, 313.

Demole. — Recherches sur l'acide oxysalicylique. *Soc. chim.*, XXIV, 87.

Eykmann. — Analyse de l'*Illicium religiosum*. *Soc. chim.*, XLVIII, 454.

Fittig et Macalpine. — Sur l'acide éthylène-protocatéchique. *Soc. chim.*, XVI, 332.

Fittig et Mielck. — Recherches sur l'acide pipérique. *Soc. chim.*, XII, 389.

Fittig et Remsen. — Acide pipéronylique. *Soc. chim.*, XVII, 331.

Goldberg. — Sur l'acide p-oxysalicylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 173.

Goldschmidt. — Oxydation de la papavérine. *Soc. chim.*, XLV, 857.

Graebe et Borgmann. — Eugénol et acide biméthoxybenzoïque. *Soc. chim.*, XVI, 144.

Grube. — Action de l'acide azoteux sur l'acide protocatéchique. *Deuts. chem. Gesells.*, XII, 514.

Hahle et Schmitt. — Acides pyrocatéchine-carboniques. *Soc. chim.*, VI, 878.

Haïtinger et Lieben. — Recherches sur l'acide chélidonique. *Soc. chim.*, XLV, 779.

HAZURA et BENEDIKT. — Oxydation du morin par l'acide nitrique : acide β-résorcylique. *Soc. chim.*, XLII, 648.
HERZIG. — Sur l'hexaméthylquercitine. *Soc. chim.*, XLII, 128.
HLASIWETZ. — Acide protocatéchique. *Soc. chim.*, IX, 324.
HLASIWETZ et BARTH. — Sur l'acide protocatéchique. *Soc. chim.*, III, 203; V, 62; VI, 336; VII, 431.
HLASIWETZ et GRABOWSKI. — Transformation de l'eugénol en acide protocatéchique. *Soc. chim.*, VII, 178.
HLASIWETZ et HABERMANN. — Acide gentisique. *Soc. chim.*, XXIV, 221
HLASIWETZ et MALIN. — Sur l'acide protocatéchique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIV, 118.
HLASIWETZ et PFAUNDLER. — Recherches sur le morin : maclurine. *Soc. chim.*, I, 203.
JOBST et HESSE. — Acide pipéronylique, retiré de l'écorce de coto. *Soc. chim.*, XXXII, 258.
KILIANI. — Digitonine, digitogétine et acide digitogénique. *Soc. chim.*, VI, 588.
KÖLLE. — Sur les acides diméthyl et diéthylprotocatéchiques. *Soc. chim.*, XVI, 330.
KÖRNER et BERTONI. — Synthèse de l'acide méthoxysalicylique. *Deuts. chem. Gesells.*, XIV, 1997.
KOSTANECKI et BISTRZYCKI. — Préparation de l'acide β-résorcylique. *Soc. chim.*, XLVI, 236.
LAUTEMANN. — Transformation de l'acide iodosalicylique en acide oxysalicylique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIII, 232. — *Rép. de chim. pure*, p. 22 (1861); p. 190 (1862).
LEEDS. — Action de l'hypoazotide sur le toluène. *Deuts. chem. Gesells.*, XIV, 490.
LEPPERT et RAKOWSKI. — Acide hydroquinon-carboxylique. *Soc. chim.*, XXV, 30.
LIECHTI. — Acide oxysalicylique. *Soc. chim.*, XIII, 535.
LOBRY. — Remplacement du groupe nitré par un oxyalkyle. *Soc. chim.*, XLVIII, 83.
LŒW. — Décomposition de l'acide quinique par les schizomycètes. *Soc. chim.*, XXXVII, 239.
MALIN. — Transformation de l'acide sulfanisique en acide protocatéchique. *Soc. chim.*, XIII, 539.
MATSMOTO. — Dérivés des acides protocatéchiques méthylés. *Soc. chim.*, XXX, 372.
MERCK. — Acide vératrique. *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, XLVII, 36.
MILLER. — Sur les acides pyrocatéchine-carbonique, iodosalicylique et oxysalicylique, *Soc. chim.*, XLII, 52.
MÜLLER et TIEMANN. — Dérivés de l'hydroquinon. *Soc. chim.*, XXXVII, 417.
NAGAÏ et TIEMANN. — Solubilité de l'acide protocatéchique. *Soc. chim.*, XXIX, 43.
OST. — Dérivés de l'acide méconique, acides comanique et chlorocomanique. *Soc. chim.*, XLII, 629.
PARRISIUS et TIEMANN. — Dérivés de la résorcine : acides méthoxy-p-oxybenzoïque et p-méthoxysalicylique. *Soc. chim.*, XXXVI, 389.
POLECK. — Oxydation du safrol. *Soc. chim.*, XLIV, 24; XLVI, 764.
POMERANZ. — Oxydation de la cubébine. *Soc. chim.*, XLIX, 231; L, 431.
REIMER et TIEMANN. — Sur l'ombelliférone et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXXIII, 366.
ROCHLEDER. — Sur l'*Æsculus hypocastanum* : acide escioxalique. *Soc. chim.*, IX, 384.
SARLAY et SENHOFER. — Recherches sur l'hydroquinon. *Soc. chim.*, XXXVI, 618.
SCHIFF. — Sur les anhydrides des phénols. *Soc. chim.*, XXXIX, 472.
SCHMIDT. — Propylparaconate d'éthyle et acide proparaconique. *Soc. chim.*, IV, 505 [3].
SCHRÖTTER. — Acide vératrique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXIX, 190.
STENHOUSE. — Action du brome sur l'acide protocatéchique. *Soc. chim.*, XXII, 203.
STRECKER. — Dédoublement de l'acide pipérique par l'hydrate de potasse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVIII, 34. — *Rép. de chim. pure*, 454 (1861).
TIEMANN et KRAAZ. — Acide benzoylvanillique. *Soc. chim.*, XXIX, 298.
TIEMANN et MATSMOTO. — Dérivés de l'acide diméthylprotocatéchique. *Soc. chim.*, XXVII, 301.
TIEMANN et MENDELSOHN. — Recherches sur les principes du goudron de hêtre. *Ibid.*, XXV, 320.
TIEMANN et NAGAÏ. — Dérivés de la vanilline. *Ibid.*, XXV, 321.
TIEMANN et STRENG. — Constitution de l'orcine : acide diméthyl-α-résorcylique. *Ibid.*, XXXVII, 254.
TIEMANN et WILL. — Oxydation de l'acide acétylhespérétinique; acide isovanillique. *Ibid.*, XXXVII, 77.
WASSERMANN. — Sur l'acide éthylvanillique. *Soc. chim.*, XXVI, 318.
WESELSLY et BENEDICKT. — Corps nitrés de la série paraconique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 429.
WRIGHT et BECKETT. — Narcotine, cotarnine et hydrocotarnine. *Soc. chim.*, XXVI, 87.
WRIGHT et LUFF. — Alcaloïdes des *veratrum*. *Soc. chim.*, XXXIV, 61.
ZEHENTER. — Sur quelques dérivés de l'acide α-dioxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXXVI, 596.

III

ACIDES $C^{16}H^8O^8$.

I

ACIDE α-HOMOPROTOCATÉCHIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{16}H^4(H^2O^2)^2O^4$.
Atom... $C^8H^8O^4 = (OH)^2.C^6H^3.CH^2.CO^2H$.

$C.CH^2.CO^2H$ (1)
HC (6) — (2) CH
HC (5) — (3) C(OH)
(4) C(OH)

Fig. 252.

Il a été préparé par Tiemann et Nagaï en chauffant en tubes scellés, vers 175 degrés, l'éther méthylique correspondant avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Avec l'acide iodhydrique, il y a bien production d'iodure de méthyle, par suite de la décomposition de l'acide homovanillique, mais le produit de la réaction est fortement résinifié. A l'ouverture des tubes, il se dégage du chlorure de méthyle, et la solution rouge, agitée avec de l'éther, cède à ce véhicule un corps qui se concrète à l'évaporation sous forme d'une masse cristalline radiée, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il faut $3^{lit},7$ à $3^{lit},8$ de benzine pour en dissoudre 1 gramme à 14 degrés, et 550 à 580 centimètres cubes seulement à 85 degrés; cette solution saturée abandonne par le refroidissement de fines aiguilles brillantes, limpides, fusibles à 127 degrés, et ne se solidifiant plus qu'à 114 degrés. A 14 degrés, 1 gramme exige 145-150 centimètres cubes d'eau pour se dissoudre. Le soluté colore le chlorure ferrique en vert, et la coloration devient plus foncée en présence d'un peu d'ammoniaque ou de carbonate sodique; un excès de ces réactifs donne d'abord une coloration bleue, puis violette, comme avec l'acide protocatéchique; elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent à chaud.

C'est un acide beaucoup plus stable que son homologue inférieur, car il se sublime en grande partie lorsqu'on le chauffe; toutefois, le sel de calcium fournit à la distillation sèche de l'homopyrocatéchine, $C^{14}H^8O^4$, corps qui a été obtenu par Müller à l'aide du créosol. Par une fusion prolongée avec la potasse, il y a formation d'acide protocatéchique.

L'acide α-homoprotocatéchique donne avec les bases des sels bien définis. Seuls, les sels monométalliques sont stables et cristallisables.

Les *sels neutres de sodium* et *de potassium* sont des masses cristallines, très solubles.

Les solutions basiques, $C^{16}H^{6}M^{2}O^{8}$, par exemple, se colorent en rouge par le repos ou par l'action de la chaleur.

Le *sel d'ammonium* est cristallin et très soluble.

Les *sels de calcium* et *de baryum* présentent les mêmes caractères; leurs sels basiques sont également fort solubles.

Le *sel de zinc*, préparé par double décomposition, est un précipité cristallin.

Le *sel de cuivre*, obtenu par double décomposition, est un précipité rouge brun, qui se dissout dans beaucoup d'eau, mais en laissant comme résidu un peu d'oxyde cuivreux.

Le *sel de plomb* est un précipité cristallin, qui ne se dissout pas dans l'acide acétique étendu. Le *sel basique* est un précipité volumineux (T. et N.).

Acide α-homovanillique.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{8} = C^{16}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{4} = CH^{3}O.\overline{C^{6}H^{3}(OH)}.CH^{2}.CO^{2}H$.

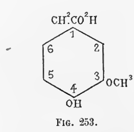


Fig. 253.

Ce corps, qui est à la fois un acide, un éther et un phénol, est l'un des éthers méthyliques de l'acide précédent.

Il suffit, pour l'obtenir, de saponifier par la soude le dérivé acétylé correspondant (T. et N.). Il se précipite, en même temps que l'acide vanillique, lorsqu'on sursature par un alcali les produits d'oxydation de l'acétyleugénol; mais la séparation est difficile, bien qu'il soit plus soluble que son homologue inférieur. On peut néanmoins opérer la séparation en dissolvant le mélange dans une petite quantité d'ammoniaque, chauffant à 30-40 degrés et ajoutant un léger excès d'acide chlorhydrique : l'acide homovanillique se dépose à l'état cristallin, tandis que l'acide vanillique reste dans les eaux mères, si on ne laisse pas la température s'abaisser au-dessous de 25 à 30 degrés. On le purifie par deux ou trois cristallisations dans l'eau bouillante, puis dans la benzine, véhicules qui l'abandonnent en prismes hexagonaux, transparents, parfois entrecroisés, et très différents d'aspect de ceux de l'acide vanillique.

L'acide α-homovanillique est peu soluble à froid dans l'eau et dans la benzine

froide, davantage dans l'alcool et dans l'éther. Il exige 145-150 parties d'eau à 14 degrés, et 5,3 à 5,5 vers 75-80 degrés.

Sa solution aqueuse est colorée en vert par le chlorure ferrique; elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rose pâle. Il fond à 142-143 degrés; il ne se concrète qu'à 117-118 degrés.

A la distillation sèche avec de la chaux, il fournit une huile aromatique, bouillant vers 120 degrés, présentant le caractère du créosol du goudron de hêtre :

$$C^{18}H^{10}O^{8} - C^{2}O^{4} = C^{16}H^{10}O^{4}.$$

Ce créosol ou *homoguaïacol* se forme encore lorsqu'on chauffe l'acide α-homovanillique au delà de son point de fusion, dans un courant de gaz carbonique, mais une partie de l'acide se sublime en même temps. On peut effectuer la séparation en dissolvant le tout dans l'éther et ajoutant une solution de carbonate sodique, qui s'empare de l'acide inaltéré.

L'acide homovanillique est monobasique, mais il fournit facilement des sels phénoliques; seuls, les sels monométalliques sont stables et cristallisent aisément.

Les *sels alcalins* et *alcalino-terreux* sont très solubles, donnent des solutés sirupeux qui cristallisent peu à peu.

Le *sel d'ammonium* cristallise en fines aiguilles.

Le *sel de zinc* est un précipité blanc, cristallin, peu soluble.

Le *sel de plomb*, obtenu par double décomposition, est sous forme d'un précipité blanc. L'addition d'acétate de plomb au sel ammoniacal donne un dépôt cristallin ; en présence de l'ammoniaque, il se dépose un sel basique.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, cristallin, soluble dans l'eau, décomposable par l'eau bouillante (T. et N.).

Acide α-homovératrique.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8} + nH^{2}O^{2} = C^{16}H^{4}(\overline{C^{2}H^{4}O^{2}})^{2}O^{4} + nH^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4} + nH^{2}O = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide α-homodiméthylprotocatéchique.*

On chauffe à 140-150 degrés l'acide α-homovanillique avec de l'iodure de méthyle et de la potasse, en présence de l'alcool méthylique. Il se fait un éther méthylique, qu'on saponifie par la soude.

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles blanches, efflorescentes, solubles dans l'alcool et dans l'éther, moins solubles dans l'eau que l'acide diméthoxybenzoylcarbonique, dont il se distingue en ce qu'il n'est pas coloré par l'acide sulfurique. Il perd son eau de cristallisation sous le dessiccateur et fond alors à 98-99 degrés. Il donne facilement des solutions sursaturées (Tiemann et Matsmoto).

Acide acétyl-α-homovanillique.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{10} = C^{16}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{22}O^{5} = (CH^{3}O).C^{6}H^{3}(C^{2}H^{3}O^{2}).CH^{2}.CO^{2}H$.

[$CH^{2} : OCH^{3} : C^{2}H^{3}O^{2} = 1.3.4.$]

On ajoute peu à peu 50 grammes de permanganate, dissous dans 2 litres d'eau à 35-40 degrés, dans 15 grammes d'acétyleugénol dissous dans 20 centimètres cubes d'acide acétique glacial. Après filtration, on concentre et on traite la solution chaude par une quantité calculée d'acide sulfurique. Par le refroidissement, il se dépose une bouillie cristalline, formée de longs prismes aplatis, transparents, avec de fines aiguilles, mates et opaques d'acide acétovanillique. Les premiers cristaux sont obtenus à l'état de pureté, après plusieurs cristallisations successives.

Il cristallise en longs prismes plats, fusibles à 140 degrés (non corr.), plus solubles que son homologue inférieur. Il exige 650-700 parties d'eau pour se dissoudre à 14 degrés, 40 parties à 76-80 degrés, et 11-12 parties à 95-100 degrés (T. et N.); il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé au delà de son point de fusion, il perd peu à peu de l'acide acétique et il reste un anhydride de l'acide homovanillique, insoluble à froid dans les alcalis. Fondu avec la potasse, il donne de l'acide protocatéchique ; oxydé par le permanganate, en solution acétique, il se transforme en acide acétovanillique, qui est d'ailleurs le produit à peu près unique de l'oxydation finale de l'acétyl-eugénol.

Acide diacétyl-α-homoprotocatéchique.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{12} = C^{16}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{6} = (C^{2}H^{3}O^{2})^{2}C^{6}H^{3}.CH^{2}.CO^{2}H$.

[$CH^{2} : C^{2}H^{3}O^{2} : C^{2}H^{3}O^{2} = 1.3.4.$]

On fait bouillir, pendant quelques heures, l'acide α-homoprotocatéchique avec un excès d'anhydride acétique et on reprend par l'eau bouillante le produit de la réaction : par le refroidissement, la liqueur filtrée se prend en une bouillie cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool faible.

Ce dérivé diacétylé est en cristaux microscopiques, agrégés, fort peu solubles dans l'eau pure, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 89-90 degrés. La solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure ferrique (Nagaï).

II

ACIDE CRÉSORCELLIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{8} = C^{16}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{4} = CH^{3}.C^{6}H^{2}(OH)^{2}.CO^{2}H$.

C.CO²H
HC 6 1 2 C.CH³
(OH)C 5 4 3
CH

Fig. 254.

Il a été obtenu par Jacobsen et Wierss en fondant avec la potasse caustique l'acide disulfoné correspondant :

$$C^{16}H^{8}O^{4}S^{4}O^{12} + 4KHO^{2} = 2S^{2}K^{2}O^{6} + H^{2} + C^{16}H^{8}O^{8}.$$

On sursature par l'acide chlorhydrique le produit de la réaction, on épuise par l'éther et on enlève l'acide contenu dans la solution éthérée par le carbonate d'ammonium; on ajoute ensuite la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour mettre seulement en liberté l'acide sulfureux des sulfites : le sel ammoniacal de l'acide organique se dépose par le refroidissement; on le décompose ensuite par l'acide chlorhydrique.

C'est un acide monobasique diphénolique, dérivé de l'acide ortho-toluique. Il cristallise en belles aiguilles, solubles dans 116 parties d'eau à zéro, très solubles dans l'alcool. Il fond à 245 degrés, en brunissant; un peu au-dessus de 300 degrés, il se boursoufle et se charbonne.

Sa solution aqueuse est colorée par les sels ferriques en brun foncé; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal et les dissolutions salines des sels de cuivre.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, à 90-100 degrés, le soluté se colore en rouge fuchsine persistant; une affusion d'eau précipite des flocons jaunes, qui donnent dans les lessives alcalines des solutés jaune d'or (J. et W.).

Le crésorcellate d'ammonium, $C^{16}H^{7}(AzH^{4})O^{8} + 2H^{2}O^{2}$, est peu soluble à froid, très soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel de baryum* se présente sous forme de croûtes cristallines, très solubles dans l'eau. Chauffé avec de la baryte en excès, vers 200 degrés, il n'éprouve pas d'altération. Avec de l'acide chlorhydrique, vers 220-225 degrés, il n'y a pas élimination d'anhydride carbonique, mais formation d'une matière colorante, sans doute l'homo-anthrachrysone, dont la solution alcoolique, additionnée d'un alcali, présente une belle fluorescence d'un vert foncé.

Fondu avec de la potasse, l'acide crésorcellique donne d'abord un acide-phénol, puis de la crésorcine, dernier corps qui prend également naissance lorsqu'on le distille avec de la chaux.

III

ACIDE CRÉSORCINE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})^2O^4 + H^2O^2$.
Atom... $C^8H^8O^4 = (OH)^2.C^6H^2(CH^3).CO^2H + H^2O$ (?).

C.CO²H
1
HC 6 · 2 C(OH)
CH³C 5 3 CH
4
C(OH)

Fig. 255.

Cet acide, dont la constitution n'est pas encore bien établie, a été préparé synthétiquement par Kostanecki en fixant les éléments de l'acide carbonique sur la crésorcine :

$$C^{14}H^8O^4 + C^2O^4 = C^{16}H^8O^8.$$

La crésorcine a été préparée en partant de la p-nitro-o-toluidine de Nötting et Colin : on la transforme en p-amido-o-crésylol, corps qu'on traite ensuite par le nitrite de sodium et l'eau bouillante additionnée d'acide sulfurique.

On chauffe pendant un quart d'heure 1 partie de crésorcine avec 4 parties de bicarbonate de potasse ou de soude et 8 à 10 parties d'eau; on ajoute de l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther; on enlève l'acide formé avec un soluté de carbonate sodique, on met de nouveau l'acide en liberté et on épuise par l'éther. A l'évaporation, il se dépose des croûtes rougeâtres, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, en présence du noir animal.

L'acide crésorcine-carbonique est sous forme de prismes allongés retenant une molécule d'eau de cristallisation. Il fond à 208 degrés, en dégageant de l'acide carbonique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; le chlorure ferrique colore sa solution aqueuse en bleu violet.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^7KO^8 + 2H^2O^2$, est en prismes incolores, très solubles dans l'eau (K.).

IV

ACIDE ORSELLIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})(\underline{H^2O^2})O^4 + H^2O^2$.
Atom... $C^8H^8O^4 = (OH^2)^2.C^6H^2(CH^3).CO^2H + H^2O$.

Fig. 256.

Il a été découvert par Stenhouse dans le dédoublement de certains principes des lichens tinctoriaux, qui le contiennent à l'état d'érythrine, de picroérythrine, d'acide lécanorique.

Il prend naissance :

1° Dans la saponification de l'érythrine et de la picroérythrine, qui sont l'éther diorsellique et l'éther mono-orsellique de l'érythrine :

$$C^8H^2(H^2O^2)^2(C^{16}H^8O^8)^2 + 2H^2O^2 = C^8H^2(H^2O^2)^4 + 2C^{16}H^8O^8;$$
$$C^8H^2(H^2O^2)^3(C^{16}H^8O^8) + H^2O^2 = C^8H^2(H^2O^2)^4 + C^{16}H^8O^8;$$

2° En saponifiant un dérivé éthéré, la lécanorine, acide lécanorique ou diorsellique :

$$C^{16}H^6O^6(C^{16}H^8O^8) + H^2O^2 = 2C^{16}H^8O^8.$$

Pour préparer l'acide orsellique, on chauffe au bain-marie de l'érythrine avec de l'eau de baryte. Dès qu'il commence à se précipiter du carbonate barytique, on examine de minute en minute, sur un peu de liquide, le précipité gélatineux formé par l'acide chlorhydrique ; dès que ce dépôt cesse de se former, on met fin à la réaction et on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide organique (Hesse).

Il se depose dans l'acide acétique en aiguilles, dans l'alcool en masse cristalline, fusible à 176 degrés, retenant une molécule d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; 1 partie se dissout dans 4,5 parties d'éther à 20 degrés (Hesse) ; la solution aqueuse se colore en violet pourpre par le chlorure ferrique.

Il se décompose en anhydride carbonique et en orcine par la chaleur, par les lessives alcalines ou simplement lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau :

$$C^{16}H^8O^8 = C^2O^4 + C^{14}H^8O^4.$$

Il en est de même lorsqu'on le chauffe avec un excès de chaux, de baryte ou une solution d'acide arsénique. Avec le brome en excès il y a dégagement d'acide carbonique et formation d'orcine tribromée, $C^{14}H^5Br^3O^4$. Il donne avec une solution ammoniacale d'acétate de plomb un précipité amorphe.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^7BaO^8 + n\,Aq$, est en petits prismes, solubles dans l'eau et dans l'alcool aqueux, décomposables à 100 degrés (Stenhouse).

Acide dibromorsellique.

Équiv... $C^{16}H^6Br^2O^8 = C^{16}H^2Br^2(\underline{H^2O^2})^2O^4$.
Atom... $C^{8}H^6Br^2O^4$.

On ajoute peu à peu du brome, en solution éthérée, dans une dissolution éthérée d'acide orsellique. Lorsque la réaction se ralentit, il se dépose à l'évaporation des cristaux d'acide dibromé, qu'on lave à l'eau pour éliminer l'acide bromhydrique, puis qu'on reprend par l'alcool bouillant, en présence du noir animal. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux encore colorés, qu'on décolore par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu.

Il cristallise en petits prismes blancs, peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Bouilli avec de l'eau, il perd de l'acide carbonique et fournit des cristaux incolores, sans doute de la dibromorcine; avec l'eau de baryte ou l'ammoniaque, à l'ébullition, on obtient des carbonates et une substance jaune.

La solution alcoolique rougit le tournesol; elle se colore en bleu foncé par le perchlorure de fer et en rouge de sang par le chlorure de chaux. Elle donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc, amorphe, peu soluble dans l'acide acétique. Avec l'azotate d'argent, il n'y a production de bromure d'argent qu'après une ébullition prolongée; mais en présence de l'acide azotique, la décomposition a lieu immédiatement (Hesse).

Acide tribromorsellique.

Équiv... $C^{16}H^5Br^3O^8$.
Atom... $C^8H^5Br^3O^4$.

Voy. *Tribromo-érythrine* (Hesse).

Acide lécanorique.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^{14} = C^{16}H^6O^6(C^{16}H^8O^8)$.
Atom... $C^{16}H^{14}O^7$.

Syn. — *Acide diorsellinique.* — *Acide diorsellique.* — *Lécanorine.*

Il a été découvert par Schunck dans les *Lecanora* et les *Variolaria* (lichens); Stenhouse a signalé sa présence dans le *Roccella tinctoria.* D'après

Hesse, le *R. fusiformis* donne seulement de l'érythrine, et le *R. tinctoria* de l'acide lécanorique.

Pour le préparer, on épuise le lichen pulvérisé avec de l'éther ; à l'évaporation, il reste un résidu d'un blanc verdâtre, qu'on traite par un lait de chaux ; on précipite la solution claire par l'acide sulfurique, on lave à l'eau le précipité et on le dissout dans l'alcool : par le refroidissement, l'acide lécanorique se dépose en cristaux prismatiques. Le traitement direct par un lait de chaux est moins avantageux, parce que l'acide gélatineux est accompagné d'une matière brune qu'on ne peut éliminer que par de nombreuses cristallisations dans l'alcool.

Rochleder et Heldt épuisent l'*Evernia prunasti* par de l'alcool ammoniacal ; on évapore, on ajoute de l'eau et on obtient par l'acide acétique un précipité gris qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'acide lécanorique pur est sous forme d'aiguilles prismatiques qui retiennent une molécule d'eau de cristallisation ; il devient anhydre vers 100 degrés. Il fond à 153 degrés en un liquide incolore, qui se décompose bientôt avec dégagement de gaz carbonique. Il est fort peu soluble dans l'eau, car il exige environ 2500 parties pour se dissoudre à la température ordinaire ; il se dissout dans 150 parties d'alcool froid à 80 degrés, dans 5,15 d'alcool bouilli, dans 20 parties d'éther à 20 degrés (Hesse), tandis que Stenhouse indique 80 parties d'éther à 15 degrés.

Il se dissout dans les eaux de chaux et de baryte : les acides le mettent en liberté à l'état gélatineux. En faisant bouillir ces solutions, il se fait d'abord des orcellates plus solubles, puis, par une ébullition prolongée, il se dépose du carbonate de chaux ou de baryte, et la solution renferme de l'orcine :

$$C^{32}H^{14}O^{14} + H^2O^2 = 2C^{16}H^8O^8;$$
$$C^{16}H^8O^8 + H^2O^2 = C^2O^4 + C^{14}H^8O^4.$$

D'après cela, l'acide lécanorique est un anhydride de l'acide orsellique.

Lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique d'acide lécanorique, il se produit de l'acide orsellique et de l'orcine :

$$C^{32}H^{14}O^{14} + C^4H^4(H^2O^2) = C^2O^4 + C^{14}H^8O^4 + C^4H^4(C^{16}H^8O^8).$$

Par suite d'une réaction secondaire, due à la présence de l'eau, une petite quantité d'acide se dédouble en orcine, anhydride carbonique et acide orsellique :

$$C^{32}H^{14}O^{14} + H^2O^2 = C^2O^4 + C^{14}H^8O^4 + C^{16}H^8O^8.$$

L'alcool amylique, dans des conditions analogues, provoque des décompositions semblables, avec formation d'éther amylique correspondant.

A la distillation sèche, l'acide lécanorique donne de l'orcine et une huile empyreumatique ; une décomposition analogue a lieu avec l'acide sulfurique. L'acide azotique bouillant engendre de l'acide oxalique, tandis que l'acide acétique le dissout simplement à chaud et le laisse cristalliser par le refroidissement.

Le chlorure de chaux lui communique une teinte rouge, qui vire rapide-

ment au jaune brun. La solution alcoolique est colorée en pourpre foncée par le chlorure ferrique ; elle donne à la longue un précipité vert pomme avec l'acétate de cuivre, mais elle n'est précipitée ni par l'acétate neutre de plomb et le sublimé, ni par le chlorure d'or et le nitrate d'argent (Schunck).

Le *lécanorate de baryum*, $C^{16}H^7BaO^8$, se prépare en dissolvant l'acide dans l'eau de baryte, faisant passer dans le soluté un courant d'acide carbonique et reprenant le précipité par l'alcool bouillant (Stenhouse).

Il cristallise en fines aiguilles, groupées en étoiles.

Une dissolution aqueuse de lécanorate de baryum, bouillie avec un peu d'eau de baryte, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ne produise plus de précipité gélatineux, donne du carbonate de baryte et la liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'acide lécanorique.

Le *sel de calcium* est un précipité gélatineux, légèrement soluble dans l'eau et dans l'alcool (S.).

Le *sel de plomb* se précipite lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb dans une solution alcoolique bouillante d'acide lécanorique (S.).

Acide dibromolécanorique.

Équiv... $C^{32}H^{12}Br^2O^{14}$.
Atom... $C^{16}H^{12}Br^2O^7$.

On mélange des solutions éthérées de brome et d'acide, jusqu'à ce que le brome cesse d'être absorbé facilement ; on évapore l'éther et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant (H.).

Il cristallise en prismes moins solubles dans l'alcool que son générateur ; la solution alcoolique est colorée en pourpre par le chlorure ferrique, en rouge par le chlorure de chaux.

Il fond à 179 degrés, en perdant de l'acide carbonique. La baryte bouillante le décompose avec production de carbonate de baryum et formation d'une matière résineuse jaune.

Acide tétrabromolécanorique.

Équiv... $C^{32}H^{10}Br^4O^{14}$.
Atom... $C^{16}H^{10}Br^4O^7$.

On ajoute goutte à goutte du brome dans une solution éthérée d'acide lécanorique, ce qui détermine la formation d'un précipité jaune ; on continue jusqu'à ce que le brome ne soit plus absorbé. A l'évaporation, il reste un produit résineux qu'on lave à l'eau pour enlever l'acide bromhydrique. Au moyen de l'alcool dilué, on enlève une matière cristalline, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool ; c'est le dérivé tétrabromé.

Il cristallise en prismes jaune pâle, fondant vers 157 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther, l'ammoniaque et l'eau de baryte. Un excès de baryte, à l'ébullition, donne du bromure et du carbonate de baryum, ainsi qu'une matière résineuse jaune (H.).

Acide gyrophorique.

Équiv... $C^{72}H^{36}O^{30}$.
Atom... $C^{36}H^{36}O^{15}$.

Stenhouse a donné ce nom à une substance qu'on rencontre dans certains lichens, les *Gyrophora pustulata* et *Lecanora tartarea*, récoltés en Norvège pour la fabrication de l'orseille. Une solution alcaline le dédouble à chaud en orcine et gaz carbonique. Gerhardt a émis l'opinion que l'acide gyrophorique était peut-être de l'acide évernique ou de l'acide lécanorique impur. Il présente, en effet, les principaux caractères de ces acides sous l'influence des réactifs.

V

ACIDE PARA-ORSELLIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{8} = C^{16}H^{4}(H^{2}O^{2})^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{4} = (OH^{2})^{2}.C^{6}H^{2}(CH^{3}).CO^{2}H + H^{2}O$.

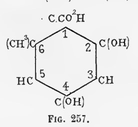


Fig. 257.

Syn. — *Acide orcine-carbonique.*

Il a été préparé synthétiquement par Brunner et Senhofer en faisant réagir le carbonate d'ammonium sur l'orcine :

$$C^{14}H^{8}O^{4} + C^{2}O^{4} = C^{16}H^{8}O^{8}.$$

Schwartz a obtenu le même corps en fondant l'orcine avec la potasse et en faisant absorber au produit de l'acide carbonique.

Dans un appareil digesteur, on fait réagir pendant douze à quinze heures 1 partie d'orcine et 4 parties de carbonate d'ammoniaque, en présence de 4 parties d'eau, à la température de l'alcool amylique bouillant. Après le refroidissement, on verse le tout dans de l'acide sulfurique, on épuise par l'éther et l'on agite la solution éthérée avec du carbonate de baryum fraîchement précipité, suspendu dans beaucoup d'eau. Lorsqu'on a enlevé l'éther, qui renferme encore de l'orcine, et qu'on a séparé le carbonate en excès, on acidule le liquide filtré et on l'épuise par l'éther. Ce dernier, à l'évaporation, laisse un résidu cristallin, qu'on purifie dans l'alcool étendu, en présence du noir lavé (B. et S.).

Bistrzycki et Kostanecki chauffent pendant une heure et demie, dans un appareil à reflux, 1 partie d'orcine, 4 parties de bicarbonate de potassium et 5 parties d'eau.

Schwartz fond au creuset d'argent une molécule d'orcine avec une molécule de potasse caustique, puis divise exactement la masse fondue avec du charbon de bois en petits grains. On introduit la poudre dans un tube et l'on chauffe à 230-240 degrés dans un courant d'hydrogène sec pour achever la dessiccation; on porte ensuite la température à 250-260 degrés, et l'on fait passer un courant de gaz carbonique sec. Lorsque l'opération est terminée, ce qui exige une heure ou deux, on reprend par l'eau et on précipite par un acide: l'acide p-orsellique, qui se dépose en cristaux brunâtres, est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, en présence du noir animal.

Il cristallise en fines aiguilles blanches, recourbées en faucille, fusibles à 151 degrés, et perdant de l'acide carbonique (B. et S.) à 172 degrés (B. et K.). Il retient une molécule d'eau, qu'il perd à 100 degrés. A la température ordinaire, il exige 600 parties d'eau pour se dissoudre et la solution est colorée en bleu par le chlorure ferrique; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. A la distillation, il donne de l'acide carbonique et de l'orcine.

La solution aqueuse précipite l'azotate d'argent en blanc, le précipité étant soluble dans l'ammoniaque; elle précipite également avec le sous-acétate de plomb.

Le *sel d'ammonium* s'obtient en saturant par l'ammoniaque une solution concentrée de l'acide libre. Il est en prismes, solubles dans l'eau.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^7KO^8$, est en aiguilles aplaties, anhydres.

Le *sel de baryum basique*, $2C^{16}H^5Ba^3O^8 + 4H^2O^2$, se dépose en fines aiguilles lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées et contenant une molécule de sel neutre et deux molécules de baryte caustique. Il devient rouge par le lavage. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel neutre*, $C^{16}H^7BaO^8 + 3H^2O^2$, obtenu en neutralisant l'acide libre par le carbonate de baryum, est en tables quadratiques, qui perdent leur eau de cristallisation à 110 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^7CuO^8 + 2H^2O^2$, est en fines aiguilles qu'on recueille lorsqu'on fait cristalliser dans l'eau le précipité que le sel ammoniacal produit dans une solution de sulfate de cuivre. Il perd son eau de cristallisation à 130 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^7AgO^8$, est un précipité blanc, qu'on prépare par double décomposition avec le sel ammoniacal et le nitrate d'argent (B. et S.).

VI

ACIDE HOMO-OXYSALICYLIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})^2O^4 + Aq.$
Atom... $C^8H^8O^4 = CH^3.C^6H^2(OH^2)^2.CO^2H + \frac{1}{2} H^2O.$

Brunner l'a préparé synthétiquement en chauffant, pendant trente-six heures à 140 degrés, en vase clos, 40 parties de toluhydroquinon, $C^{14}H^8O^4$, avec

130 grammes de bicarbonate de potassium, 110 centimètres cubes d'eau et 40 centimètres cubes d'une solution concentrée de sulfite de potassium. On acidule par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther, puis la solution éthérée est additionnée d'une solution aqueuse de carbonate d'ammonium, jusqu'à réaction alcaline. Acidulé et épuisé par l'éther, le liquide alcalin abandonne l'acide organique.

Il cristallise dans l'alcool étendu en cristaux anhydres, microscopiques, et dans une solution aqueuse chaude en aiguilles qui retiennent un équivalent d'eau. Il fond à 206-210 degrés, en donnant déjà de l'acide carbonique et de l'hydroquinon. 1 partie exige, à 8°,2, 1366 parties d'eau pour se dissoudre ; par contre, il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse est colorée en bleu d'azur par le chlorure ferrique, et la couleur vire au vert sous l'influence d'un excès de réactif ; elle réduit à froid les sels de cuivre et d'argent, et à chaud seulement la liqueur de Fehling ; elle donne avec l'acétate de plomb un précipité cristallin.

Chauffé à 130 degrés avec quatre fois son poids d'acide sulfurique, l'acide homo-salicylique, par une affusion d'eau, fournit des flocons rouges qui, lavés à l'acétone, deviennent incolores. C'est un composé de condensation, $C^{32}H^{12}O^{12}$, qui se dissout dans les alcalis et que les acides remettent en liberté. Chauffé dans un courant de gaz carbonique, il donne des cristaux rouges, fusibles à 300 degrés ; avec la poudre de zinc, un sublimé blanc, fusible à 242 degrés.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^7KO^8$ (à 100 degrés), est cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se décompose un peu au-dessus de 100 degrés.

Le *sel sodique*, obtenu en saturant l'acide par la soude alcoolique, présente des caractères analogues.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^7CaO^8 + H^2O^2$, est en prismes microscopiques, décomposables au-dessus de 100 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^7BaO^8 + H^2O^2$, obtenu en saturant l'acide par le carbonate de baryum, se dépose par concentration sous forme d'aiguilles fines, qui perdent leur eau de cristallisation à 130 degrés.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^7PbO^8 + H^2O^2$, est un précipité cristallin, qui se forme immédiatement lorsqu'on traite un soluté d'acide libre par l'acétate de plomb. Il cristallise dans l'eau chaude avec une molécule d'eau qu'il perd à 140 degrés (B.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{16}H^8O^8)$, se prépare en chauffant l'acide avec de l'alcool absolu, en présence d'un peu d'acide sulfurique. Il cristallise dans l'eau chaude en aiguilles fusibles à 97-98 degrés, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans la benzine (B.).

VII

ACIDE DIOXYPHÉNYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 + H^2O^2 = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})^2O^4 + H^2O^2$.
Atom... $C^8H^8O^4 + H^2O = (OH^2)^2.C^6H^3.CH^2.CO^2H + H^2O$.

C.CH²CO²H
HC 6 — 1 — 2 CH
(OH)C 5 — 4 — 3 C(OH)
CH

Fig. 258.

Syn. — *Acide (s)-orcine-carbonique.*

Obtenu par Cornelius et Pechmann en fondant le dioxyphénylacétodicarbonate d'éthyle avec cinq fois son poids de potasse caustique et une petite quantité d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'alcool. En traitant la masse refroidie par l'acide sulfurique étendu et en épuisant par l'éther, ce dernier abandonne à l'évaporation une masse huileuse, qui cristallise en aiguilles groupées concentriquement, et qu'on purifie en passant par le sel plombique.

Il cristallise en lames ou en aiguilles, fusibles à 54 degrés, retenant une molécule d'eau qui se dégage vers 100 degrés, avec une légère décomposition.

Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme; la solution aqueuse réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling; elle se colore en violet par le chlorure ferrique. Chauffé avec le chloroforme et la soude étendue, l'acide dioxyphénylacétique donne la réaction de l'homofluorescine. Soumis à la distillation sèche, dans un courant de gaz carbonique, le sel d'argent fournit un corps qui fond à 56-57 degrés, et qui présente toutes les propriétés de l'orcine.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^7PbO^8 + H^2O^2$, cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles, qui deviennent anhydres à 110 degrés.

Le *sel d'argent* est en cristaux assez solubles dans l'eau, colorables à la lumière (C. et P.).

VIII

ACIDE HOMOGENTISIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{16}H^4\underline{(H^2O^2)}O^4 + H^2O^2$.
Atom... $C^8H^8O^4 = (OH)^2.C^6H^3.CH^2.CO^2H + H^2O$.

Fig. 259.

Syn. — *Acide homo-p-dioxybenzoïque.*

Il a été trouvé dans certaines urines diabétiques par Baumann et Wolkow. Ces urines réduisent énergiquement les sels de cuivre et d'argent, mais non ceux de bismuth; elles possèdent la propriété d'absorber l'oxygène de l'air en présence des alcalis pour donner naissance à une matière colorante brune ou noire, de prendre une coloration plus ou moins brune par le chlorure ferrique.

Pour l'isoler, on acidule l'urine des vingt-quatre heures de 250 centimètres cubes d'acide sulfurique à 12 pour 100, et on épuise par l'éther. La solution éthérée, à l'évaporation, laisse un sirop bleuâtre, qu'on dissout dans 250 centimètres cubes d'eau; on fait bouillir, on ajoute 30 centimètres cube d'acétate de plomb à 20 pour 100, et il se forme par le refroidissement des cristaux prismatiques que l'on recueille après vingt-quatre heures. On réunit les composés plombiques résultant de plusieurs opérations, on les divise dans de l'eau et on les décompose par l'hydrogène sulfuré; on concentre d'abord au bain-marie, puis dans le vide; bref, on obtient facilement de grands cristaux prismatiques retenant une molécule d'eau : c'est l'acide homogentisique.

Il se déshydrate dans un air sec, se convertit à 100 degrés en anhydride et fond à 147 degrés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fort peu dans la benzine, le chloroforme et le toluène. A l'air, sa solution aqueuse se colore en brun, et l'altération est accélérée par les alcalis et les carbonates alcalins; elle réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal, lentement à froid et rapidement à chaud la liqueur de Fehling; elle donne avec le réactif de Millon une coloration, puis un précipité amorphe, jaune, que la chaleur fait virer au rouge brique.

Fondu avec la potasse, l'acide homogentisique donne de l'hydroquinon et de l'acide gentisique. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il donne un anhydride ou lactone, $C^{16}H^6O^6$, en atomes :

$$C^8H^6O^3 = C^6H^3(OH) \left\langle \begin{matrix} O \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle CO,$$

qui est en petits cristaux sublimables, fusibles à 191 degrés, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine, peu solubles à froid dans le chloroforme. Ce corps est ramené à l'état d'acide homogentisique par les alcalis.

L'*homogentisate de plomb*, $C^{16}H^7PbO^8 + 3Aq$, cristallise en prismes ou en aiguilles brillantes, fusibles à 214-215 degrés, solubles à 20 degrés dans 675 parties d'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Il est soluble dans un excès d'acétate de plomb (B. et W.).

Baumann et Wolkow admettent, mais sans preuves suffisantes, que l'acide homogentisique est dû à la tyrosine, qui résulte du dédoublement des albuminoïdes; ce principe ingéré par leur malade passait presque quantitativement dans l'urine à l'état d'acide homogentisique; la présence de ce dernier dans l'urine constitue l'*alcaptonurie*.

Acide diméthylhomogentisique.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^8 = C^{16}H^4(\underline{C^2H^4O^2})^2O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^4 = C^6H^3(\overline{OCH^3})^2.CH^2.CO^2H$.

On chauffe à 130 degrés l'acide homogentisique avec de l'iodure de méthyle, de la potasse et de l'alcool méthylique.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 124°,5, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme; ses solutions ne se colorent ni par le chlorure ferrique, ni par les alcalis; elles se réduisent par le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling, mais la solution aqueuse donne avec l'eau bromée un volumineux précipité amorphe.

Le *sel d'ammonium* cristallise en longues aiguilles.
Le *sel de plomb* est un précipité cristallin.
Le *sel de cuivre* est cristallin, d'un vert clair.
Le *sel d'argent* est en fines aiguilles, non altérables à la lumière.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{20}H^{12}O^8)$, est en lamelles clinorhombiques, d'aspect quadratique, fusibles à 45 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (B. et W.).

Acide nitrodiméthylhomogentisique.

Équiv... $C^{20}H^{11}AzO^{12} = C^{20}H^{11}(AzO^4)O^8$.
Atom... $C^{10}H^{11}AzO^6 = C^6H^2(AzO^2)(OCH^3)^2.CH^2.CO^2H$.

On ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique à une solution bouillante de l'acide précédent.

Il est en aiguilles jaunes brillantes, fusibles à 204 degrés, à peine solubles dans l'eau froide et peu solubles à chaud (B. et W.).

IX

ACIDE (V-)M-OXYMÉTHYLSALICYLIQUE.

Fig. 260.

Syn. — *Acide ortho-oxyméthylsalicylique. — Acide saligénine-o-carbonique.*

Obtenu par Reimer en réduisant par l'amalgame de sodium l'aldéhyde correspondant, l'acide (v-)m-aldéhydosalicylique. Il cristallise de sa solution éthérée en prismes transparents, fusibles à 142 degrés, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; les acides le précipitent de sa solution alcaline sous forme d'une huile, qui se concrète en croûtes cristallines. L'acide sulfurique le colore en rouge violet et le chlorure ferrique en bleu violet. Chauffée en présence d'un acide minéral, sa solution aqueuse se résinifie. Le chromate de potassium l'oxyde et reproduit son générateur.

Le *sel d'argent* est un précipité soluble dans l'eau bouillante (R.).
Les *sels de baryum* et *de calcium* sont très solubles dans l'eau.

X

ACIDE (A-)M-OXYMÉTHYLSALICYLIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^7 = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})^2O^4 + H^2O^2$.
Atom... $C^8H^8O^4 = OH.C^6\underline{H^3}(CH^2.OH).CO^2H + H^2O$.

Fig. 261.

Syn. — *Acide p-oxyméthylsalicylique.*

Préparé par Reimer en réduisant par l'amalgame de sodium l'acide (a-)m-aldéhydosalicylique.

Il cristallise dans l'éther en prismes et se dépose avec la même forme, mais en cristaux confus, lorsqu'on précipite sa solution alcaline par un acide; il se décompose vers 160 degrés sans fondre; il contient une molécule d'eau qu'il perd à 100 degrés.

Il est peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool et dans l'éther. Le chlorure ferrique colore sa solution en violet; l'acide sulfurique le colore légèrement en rouge; les acides minéraux le résinifient. Le chromate de potassium l'oxyde en reproduisant son générateur, mais le permanganate en solution alcaline le convertit en acide α-oxy-isophtalique.

Les *sels alcalins* et *alcalino-terreux* sont solubles dans l'eau. Leurs solutions neutres précipitent par le sublimé.

Les *sels de cuivre, de plomb* et *d'argent* sont à peine solubles dans l'eau.

XI

ACIDE M-OXYMÉTHYL-P-OXYBENZOIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{8} = C^{16}H^{4}(H^{2}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{4} = OH.C^{6}H^{3}(CH^{2}.OH).CO^{2}H$.

C.CO²H
1
HC 6 2 CH
HC 5 3 C(CH²OH)
4
C(OH)

Fig. 262.

Syn. — *Acide saligénine-p-carbonique.*

Il se forme lorsqu'on réduit l'acide o-aldéhydoxydracylique.

Il présente plus de stabilité que les précédents; c'est une poudre blanche, qui ne fond pas encore à 270 degrés. Sa solution neutre, qui n'est colorée ni par les sels ferriques, ni par l'acide sulfurique, donne immédiatement un précipité avec le perchlorure de fer et le sublimé corrosif (R.).

XII

ACIDE DIOXY-P-TOLUIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})O^4$.
Atom... $C^8H^8O^4 = OH.C^6H^2(CH^3).CO^2H$.

C.CO²H
HC 6 1 2 CH
(OH)C 5 4 3 C(OH)
C(CH)³

Fig. 263.

Il a été préparé par Weinreich en chauffant en tubes scellés, vers 250 degrés, l'acide p-toluique avec de l'acide sulfurique concentré et de l'anhydride phosphorique. On dissout dans l'eau le produit de la réaction, qui est d'un rouge foncé, et l'on fait bouillir avec du carbonate de baryum. On obtient ainsi le sel barytique d'un acide toluique disulfoné; on le transforme en sel potassique qu'on fond avec quatre fois son poids de potasse caustique; on reprend par l'eau, on acidule et on agite avec de l'éther.

L'acide ainsi préparé se sublime en aiguilles incolores, qu'on purifie en les dissolvant dans un peu d'alcool, qu'on additionne de toluène bouillant; on le fait cristalliser à nouveau dans l'éther de pétrole chaud.

Il cristallise en aiguilles, fusibles à 175-176 degrés, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fort peu à froid dans le toluène, la benzine et l'éther de pétrole (W.).

XIII

ACIDE DE WENDE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})^2O^4$.
Atom... $C^8H^8O^4 = (OH)^2.C^6H^2(CH^3).CO^2H$.

C.CO²H
HC 6 1 2 C(OH)
(CH³)C 5 4 3 C(OH)
CH

Fig. 264.

Cet acide n'a pas été isolé, mais Wende a préparé son éther monométhylique :

$$C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})(\underline{C^2H^4O^2})O^4,$$

en atomes :

$$C^9H^{10}O^4 = CH^3O.OH.C^6H^2(CH^3).CO^2H,$$

en prenant pour point de départ le créosol du goudron de hêtre.

On introduit 50 grammes de créosol dans une cornue munie d'un récipient ascendant, et l'on ajoute par petites portions 4 grammes de sodium, puis on fait passer dans la masse un courant de gaz carbonique.

Bien que le mélange s'échauffe spontanément, il faut chauffer de temps en temps pour terminer la réaction. Le métal ayant disparu, on laisse refroidir, on sature par l'acide chlorhydrique, qui dépose une huile foncée, qu'on additionne d'une lessive de soude; on agite avec de l'éther, qui s'empare du créosol libre; on acidule par l'acide chlorhydrique et l'on agite avec de l'éther, qui s'empare du nouvel acide carbonique et qu'on purifie par des cristallisations dans un mélange de chloroforme et de benzine ou de ligroïne.

L'acide créosolcarbonique est en aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 180-182 degrés, sublimables sans altération à une température plus élevée. Il est à peine soluble à froid dans le pétrole léger et la benzine, un peu mieux dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, très soluble dans l'eau; la solution aqueuse est colorée en bleu par le chlorure ferrique.

Le *sel ammoniacal*, $C^{18}H^9(AzH^4)O^8$, se prépare en saturant simplement la solution aqueuse de l'acide par l'ammoniaque.

Le *sel de potassium*, $C^{18}H^9KO^8$, s'obtient en mélangeant une solution éthérée de l'acide avec une solution carbonique concentrée de potasse caustique. Il cristallise en aiguilles, comme le précédent.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^9BaO^8$, se prépare en faisant digérer au bain-marie une solution aqueuse avec du carbonate de baryum. Il cristallise en fines aiguilles, fort peu solubles dans l'eau.

Les *sels de cuivre* et *de plomb* sont pulvérulents (W.).

XIV

ACIDE OXYMANDÉLIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8 = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})(\underline{H^2O^2})O^4.$
Atom... $C^8H^8O^4 = OH.C^6H^4.CH(OH).CO^2H.$

1° Acide ortho.

Syn. — *Acide salicylglycollique. — Acide ortho-oxyformobenzoylique. Acide o-oxyphénylglycollique.*

Il a été préparé synthétiquement par Plöschl en combinant l'aldéhyde salicylique avec l'acide cyanhydrique et en saponifiant par un alcali :

$$C^{14}H^6O^4(C^2AzH) + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{16}H^8O^8.$$

Baeyer et Fritsch traitent la solution aqueuse d'acide o-oxyphénylglyoxylique par l'amalgame de sodium :

$$C^{16}H^6O^8 + H^2 = C^{16}H^8O^8.$$

Dans une solution éthérée d'aldéhyde salicylique, on ajoute peu à peu une quantité calculée de cyanure de potassium pulvérisé, puis de l'acide chlorhydrique fumant, en ayant soin de refroidir. On chasse l'éther, on dissout le résidu huileux dans l'acide chlorhydrique et on abandonne le tout à lui-même pendant deux ou trois jours ; on étend d'eau et on épuise avec l'éther.

C'est un acide sirupeux, qui n'a pas été amené à l'état cristallin. A chaud et en présence de l'acide chlorhydrique, il y a formation d'un anhydride interne, $C^{16}H^6O^6$, comme cela a lieu avec les dérivés *ortho* (P.).

Les *sels de chaux* et *de zinc* sont solubles dans l'eau et bien cristallisés.

2° Acide para.

Le dérivé méthylique correspondant, $C^{16}H^4(\underline{C^2H^4O^2})(H^2O^2)O^4$, en atomes:

$$C^9H^{10}O^4 = CH^3O.C^6H^4.CH(OH).CO^2H,$$

a été obtenu à l'état de nitrile par Tiemann et Köhler au moyen de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde anisique.

Pour préparer l'acide p-méthoxyphényglycollique, on dissout la cyanhydrine brute dans une quantité d'alcool suffisante pour que la solution ne soit pas troublée par l'addition de 8 pour 100 d'acide chlorhydrique ($D = 1,10$) étendu de son volume d'eau. Après six heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, on chasse l'alcool et l'acide chlorhydrique, qui entraîne l'excès d'aldéhyde anisique, on concentre au bain-marie, on sépare la résine et on épuise par l'éther. Ce dernier abandonne à l'évaporation une huile brune, qu'un peu d'aldéhyde empêche de cristalliser, mais qu'on finit par enlever par des traitements à l'éther et à la soude.

L'acide p-méthoxyphénylglycollique cristallise dans l'éther en petites aiguilles incolores, peu solubles à froid dans l'eau, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, le chloroforme, la benzine. Il fond à 93 degrés. Il s'altère lentement au contact de l'air; la solution ammoniacale donne avec le nitrate d'argent un précipité amorphe, qui brunit rapidement.

Le *sel de cuivre*, $C^{18}H^9CuO^8$, est un précipité vert, amorphe.

Le *sel de baryum*, qui se dépose en croûtes cristallines, est soluble dans l'eau (T. et K.).

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^9AgO^8$, est un précipité blanc, amorphe, brunissant à chaud.

3° Acide Riess et Schultzen.

Riess et Schultzen ont constaté plusieurs fois que, dans l'atrophie du foie, l'urine renferme un acide particulier qu'ils désignent sous le nom d'*acide oxyformobenzoylique*. Baumann a trouvé un acide analogue ou identique dans l'urine, après un empoisonnement par le phosphore.

On évapore l'urine, on filtre, on précipite l'eau mère par l'alcool absolu, on sépare la solution alcoolique, on ajoute au résidu sirupeux de l'acide sulfurique et on épuise par l'éther. Celui-ci laisse déposer à l'évaporation un résidu brun, liquide, dans lequel se déposent des gouttelettes huileuses et de longues aiguilles effilées. On reprend par l'eau et on filtre pour séparer le liquide huileux; on précipite par l'acétate de plomb et on décompose le précipité lavé par l'hydrogène sulfuré. Par concentration, l'acide se dépose à l'état cristallin.

Par une évaporation lente, il se présente sous forme d'aiguilles, longues d'un pouce, incolores, très flexibles, fondant à 162 degrés (R. et S.), à 167-168 degrés (B.).

Il renferme de l'eau de cristallisation qui s'élimine en partie dans un air sec et totalement à 130 degrés. Il est soluble dans l'eau et dans l'éther, insoluble dans la benzine.

Chauffé avec l'hydrate de chaux, il fournit des gouttelettes huileuses, à odeur phénolique.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{7}CaO^{8} + H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles incolores, présentant un éclat vitreux.

XV

ACIDE BERBÉRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{8} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{4} + H^{2}O$.

D'après Gilm et Hlasiwetz, il prend naissance, en même temps qu'un acide $C^{18}H^{8}O^{10}$, lorsqu'on fond la berbérine avec de la potasse caustique; on acidule et on agite avec de l'éther, qui ne s'empare que de l'acide berbérique.

Il cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse se colore en bleu vert par le chlorure ferrique, et en rouge sang en présence du tartrate d'ammoniaque; elle réduit à chaud la liqueur de Fehling et les sels d'argent; elle donne un précipité avec l'acétate de plomb.

L'étude de cet acide est incomplète.

XVI

ACIDE DÉHYDRACÉTIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{4}$.

O
1
CH^3C 6 2 CO
HC 5 3 $CH.CO.CH^3$
4
CO

Fig. 265.

Syn. — *Méthyl-acétyle-pyronone.*

Historique.

Il a été obtenu dès l'année 1866 par Geuther en chauffant dans un courant de gaz carbonique l'éthyldiacétate de sodium :

$$2C^4H^4(C^8H^6O^6) = 2C^4H^6O^2 + C^{16}H^8O^8.$$

Dennstedt et Zimmermann l'ont préparé synthétiquement en faisant réagir la pyridine sur le chlorure d'acétyle :

$$4C^4H^3ClO^2 = 4HCl + C^{16}H^8O^8.$$

La pyridine n'a d'autre effet que d'enlever de l'acide chlorhydrique au chlorure acétique; on peut la remplacer par de la picoline.

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés, vers 200 degrés, pendant sept à huit heures, un mélange d'acétylacétate d'éthyle et d'anhydride en excès, le produit de la réaction donne à la distillation de l'acide acétique, de l'anhydride acétique, de l'éther acétylacétique non attaqué et des cristaux d'acide déhydracétique (Genvresse).

La nature exacte de ce corps n'est pas encore connue avec certitude, malgré les recherches de plusieurs chimistes. Pour Geuther, Hailinger, Oppenheim et Precht, c'est un acide monobasique et acétonique ; pour Ostwald, c'est un anhydride. Feist a proposé le schéma ci-dessus, qui fait de cet acide un lactone, et qui rend compte du mode de formation, ainsi que de l'action des alcalis et de l'ammoniaque; la substitution de l'hydrogène par un métal était soumise aux mêmes conditions que dans l'éther acétylacétique. Mais la production d'un dérivé dichloré, la formation d'orcinol et celle d'un éther méthylique possédant des propriétés acides s'expliquent difficilement; aussi Collie considère-t-il

l'acide déhydracétique comme un lactone δ, qu'on peut représenter par l'un des deux schémas suivants :

O
$CH^3CO.CH^2C$ 6 1 2 CO
HC 5 4 3 CH^2
CO

Fig. 266.

O
$CH^3C(OH)CHC$ 6 1 2 CO
HC 5 4 3 CH
C(OH)

Fig. 267.

Par l'action du perchlorure de phosphore, les deux groupes (OH) sont remplacés par Cl, ce qui rend compte de la formation du dérivé dichloré, découvert par Oppenheim et Precht.

Enfin, Pechmann a transformé l'acide acétone dicarbonique en un dérivé diacétylé, qui, par élimination d'eau, engendre un *acide carbodéhydracétique*, $C^{18}H^8O^{12}$, auquel l'auteur attribue le schéma suivant :

O
CO^2H C 6 1 2 CO
CH^3C 5 4 3 $CH.CO.CH^3$
CO

Fig. 268.

Ce qui semble confirmer la formule de Feist.

PRÉPARATION.

Lorsqu'on maintient l'acide éthyldiacétique en ébullition au cohobateur, ou bien en tubes scellés un peu au-dessus du point d'ébullition, il y a formation d'acide déhydracétique, mais le rendement est toujours faible, 3 ou 4 pour 100 seulement. Il est préférable d'opérer ainsi qu'il suit : on fait passer les vapeurs de l'acide à travers un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge sombre ; on redistille le produit obtenu et on fait cristalliser. 900 grammes d'acide éthyldiacétique fournissent 212 grammes d'acide déhydracétique pur, soit 23-24 pour 100, dont une partie, 29 grammes environ, prennent naissance dans la cornue même où la distillation a lieu (Oppenheim et Precht).

Pechmann fait réagir l'anhydride acétique sur l'acide acétone-carbonique, ce qui donne une combinaison cristallisée en feuillets, fusibles à 154 degrés. On la dissout dans la soude diluée, on évapore à sec au bain-marie et l'on précipite par l'acide acétique la solution aqueuse du résidu, ce qui fournit du premier coup un acide presque pur.

PROPRIÉTÉS.

Il cristallise en aiguilles ou en tablettes appartenant au système rhombique; sa solution aqueuse bouillante le laisse ordinairement déposer en aiguilles par le refroidissement. Chauffé graduellement, il fond à 108-109 degrés, puis se sublime en cristaux incolores, et bout à 269°,9, en émettant des vapeurs irritantes. Il se dissout à 6 degrés dans environ 100 parties d'eau ; il est très soluble dans l'eau bouillante et l'alcool bouillant, assez soluble dans l'éther. La solution aqueuse donne, avec le chlorure ferrique, une coloration jaune, d'un jaune orangé si elle est concentrée. Il se dissout à froid, sans altération dans les acides minéraux, même concentrés; les alcalis l'attaquent à chaud pour le dédoubler en acide acétique, en acétone et gaz carbonique :

$$C^{16}H^8O^8 + 3H^2O^2 = 2C^4H^4O^4 + C^6H^6O^2 + C^2O^4.$$

Avec la baryte, vers 160 degrés, une partie de l'acide éprouve une décomposition spéciale: en reprenant la masse par l'éther, on enlève une petite quantité d'un produit soluble dans l'eau, cristallisable, à saveur sucrée, colorant les persels de fer en rouge violet, et se colorant en violet clair par l'action de l'air et de l'ammoniaque. On sait que ces caractères appartiennent à l'orcine.

Avec l'ammoniaque, Haitinger a obtenu une oxylutidine, $C^{14}H^9AzO^2$, formée d'après l'équation suivante :

$$C^{16}H^8O^8 + AzH^3 = H^2O^2 + C^2O^4 + C^{14}H^9AzO^2.$$

Avec la potasse alcoolique, dès la température ordinaire, il y a formation d'acide acétylacétique :

$$C^{18}H^8O^8 + 2H^2O^2 = 2C^8H^6O^6.$$

Avec les haloïdes, le chlore ou le brome, on obtient des produits de substitution. L'anhydride acétique ne fournit aucun dérivé acétylé. Traitée par les réducteurs comme le zinc et l'acide chlorhydrique, la solution alcoolique donne un acide cristallisable, fusible à 187 degrés (O. et P.).

Traité à une haute température par l'acide iodhydrique, il n'y a pas réduction, mais dédoublement de la molécule en gaz carbonique et αα-diméthylpyrone, $C^{14}H^8O^4$:

$$C^{16}H^8O^8 = C^2O^4 + C^{14}H^8O^4,$$

corps qu'on représente par le schéma atomique suivant:

O
(CH³)C 1 6 2 C(CH³)
HC 5 3 CH
4
CO

Fig. 269.

Ce composé se dépose dans l'éther en magnifiques cristaux, fusibles à 132 degrés, distillant vers 250 degrés sous une pression de $0^m,72$, mais commençant à se sublimer vers 80 degrés. A l'ébullition avec l'eau de baryte, il donne un sel :

$$C^{14}H^8Ba^2O^6 + 4H^2O^2,$$

qui ne reproduit plus son générateur sous l'influence des acides, mais un isomère que Feist considère comme le diacétylacétone, $C^{14}H^{10}O^6$, corps nouveau qui fond à 49 degrés et qui n'en diffère que par une molécule d'eau :

$$C^{14}H^8O^4 + H^2O^2 = C^{14}H^{10}O^6 = C^6H^4(C^4H^3O^2)^2O^2.$$

La chaleur le transforme en diméthylpyrone, et l'ammoniaque le convertit en $\alpha\alpha$-lutidone, identique avec le corps qu'on obtient en partant de l'acide déhydracétique, alors que le diméthylpyrone lui-même ne peut en fournir (F.). D'après ces faits, Collie admet que l'acide déhydracétique est un dérivé non du pyrone, mais de l'oxypyrone.

L'acide déhydracétique s'unit à la phénylhydrazine pour donner le composé $C^{28}H^{14}Az^2O^6$, et à l'hydroxylamine pour engendrer l'oxime $C^{10}H^4AzO^8$.

Il fournit aisément des dérivés métalliques, qui l'ont fait longtemps considérer comme un acide faible (Geuther).

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^7NaO^8 + 2H^2O^2$, qui se forme directement à froid, est en longues aiguilles très solubles.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^7BaO^8 + H^2O^2$, se prépare en saturant une solution aqueuse par la baryte; il se dépose par évaporation en tables rhomboïdales. Sa dissolution, à l'ébullition, se colore, brunit peu à peu et laisse déposer du carbonate de baryum.

Le *sel de calcium* est en gros prismes rhomboïdaux.

Le *sel de zinc*, $C^{16}H^7ZnO^8 + H^2O^2$, se prépare par double décomposition. C'est un précipité blanc, cristallin, constitué par des prismes rhomboïdaux, microscopiques, peu solubles dans l'eau bouillante (Precht).

Le *sel de cuivre* est un précipité vert, qui se transforme à l'ébullition dans l'eau en petites aiguilles violet pâle, réunies en faisceaux (G.).

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^7AgO^8$, est un précipité blanc, gélatineux, qui se transforme en cristaux au bout de quelques minutes; une solution chaude, lentement refroidie, l'abandonne en longues aiguilles (G.).

La solution déhydracétique ne se colore pas par les sels de fer et ne précipite pas par l'acétate de plomb.

Le *dérivé méthylique*, $C^2H^2(C^{16}H^8O^8)$, se prépare au moyen du sel d'argent et de l'éther méthyliodhydrique. Il cristallise en prismes quadrangulaires, fusibles à 91 degrés (O. et P.).

Le *dérivé éthylique*, $C^4H^4(C^{16}H^8O^8)$, est un corps cristallin qui fond à 91°,6 (D. et P.).

Le *dérivé monochloré*, $C^{16}H^7ClO^8$, obtenu par l'action du chlore sur une

solution chloroformique de l'acide, est en petites aiguilles, solubles dans l'alcool, fusibles à 93 degrés.

Le *dérivé bromé*, $C^{16}H^{7}BrO^{8}$, se prépare en dissolvant 5 parties d'acide dans 50 parties de chloroforme, on ajoute un peu d'iode, puis un excès de brome; on chauffe pendant quelques instants à 50 degrés et on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures. A l'évaporation spontanée, il se dépose des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool (Perkin).

Feist traite l'acide déhydracétique par un grand excès de brome (quatorze molécules), en solution chloroformique; le rendement est alors de 80-82 pour 100. On peut le purifier par cristallisation dans l'alcool ou par sublimation, mais il se décompose alors partiellement. L'acide sublimé est en lamelles volumineuses, à éclat diamantin. Feist admet pour cet acide bromodéhydracétique le schéma suivant :

O
CH^3C CO
BrC $CH.CO.CH^3$
CO

FIG. 270.

L'acide bromodéhydracétique se dépose dans l'alcool en longs prismes fusibles à 136-137 degrés, peu solubles à froid dans l'alcool et dans la ligroïne, solubles dans le chloroforme et la benzine. La potasse alcoolique le saponifie lentement à froid, avec production d'acide oxydéhydracétique.

CHLORURE DÉHYDRACÉTIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{6}Cl^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{2}Cl^{2}$.

Le trichlorure de phosphore est sans action sur l'acide déhydracétique. Pour obtenir le chlorure, on dissout l'acide dans l'oxychlorure de phosphore, on chauffe la solution et on y ajoute peu à peu du perchlorure, soit deux molécules pour une d'acide. En versant le tout dans l'eau, il se fait un dépôt coloré qu'on lave à l'eau, jusqu'à ce qu'il reste une substance cristalline, qu'on obtient en aiguilles par cristallisation dans l'alcool (O. et P.).

Le chlorure déhydracétique fond à 101 degrés; on ne peut le distiller sans décomposition, à moins d'opérer dans un courant de vapeur d'eau.

Traité par l'acide sulfurique, le chlorure déhydracétique se transforme en acide diméthylpyrone-carbonique. Avec l'hydroxylamine, il fournit trois dérivés. Soumis à l'action de l'amalgame de sodium, il donne naissance à un acide floconneux, ayant pour composition :

$$C^{32}H^{22}O^{8} + 5Aq.$$

XVII

ACIDE ISODÉHYDRACÉTIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8$.
Atom... $C^8H^8O^4 = CH^3.C - O - CO$
$\qquad\qquad\qquad \| \qquad\qquad\qquad |$
$\qquad\qquad CH.C(CH^3) : C.CO^2H$ (?).

O
CH^3C — CO
CO^2HC — CH
C
CH^3

Fig. 271.

Syn. — *Acide mésitène-lactone-carbonique.* — *Lactone isodéhydracétique.* *Acide diméthylcoumalique.*

Ce corps a été obtenu par Hantzsch en soumettant à l'action de la potasse alcoolique le produit de condensation $C^{36}H^{22}O^{18}$ qui se forme lorsqu'on traite l'éther acéto-acétique par l'acide sulfurique :

$$C^{36}H^{22}O^{18} + KHO^2 = C^{16}H^7KO^8 + C^{20}H^{12}O^8 + 2\,H^2O^2.$$

Le sel de potassium se dépose dans la liqueur alcoolique en petits cristaux, dont on achève la précipitation par une addition d'éther.

Anschütz dissout le produit $C^{36}H^{22}O^{18}$ dans un mélange d'éther et de chloroforme, plus léger que l'eau, agite d'abord la solution avec de l'eau pure, puis avec une solution de carbonate sodique : l'acide se dissout dans la solution alcoolique, tandis que son éther passe dans le mélange chloroformique, accompagné de mésitène-lactone. Ce produit de condensation est donc une espèce de combinaison moléculaire d'acide isodéhydracétique et de son éther.

L'acide libre cristallise dans l'eau en lames feutrées, dans l'alcool en grands prismes qui fondent à 155 degrés. Il est très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther; il peut être sublimé sans décomposition.

L'amalgame de sodium le convertit en un acide sirupeux. Le brome le transforme en mésitène-lactone bromé, avec dégagement de gaz carbonique. Chauffé avec de la chaux, il fournit de l'oxyde de mésityle. Chauffé seul au-dessus de 200 degrés, ou avec de l'acide sulfurique à 160 degrés, il perd une molécule d'acide carbonique et se transforme en mésitène-lactone, $C^{10}H^8O^4$:

$$C^{16}H^8O^8 = C^2O^4 + C^{14}H^8O^4.$$

En présence des bases en excès, il se comporte comme un corps lactonique et donne des sels qui ont pour formule $C^{16}H^8M^2O^{10}$. Les dérivés alcalins, qui sont très instables, se dédoublent en carbonates et en oxymésitène-carbonates;

ceux-ci, à leur tour, se scindent en carbonates $C^2M^2O^6$ et en un alcool $C^{12}H^{10}O^2$, qui se convertit immédiatement en son isomère, l'oxyde de mésityle.

Hantzsch n'est pas parvenu à transformer l'acide ou l'éther déhydracétique en dérivé pyridique. On obtient ce résultat lorsqu'on opère sur le produit immédiat de condensation de l'éther acétylacétique. A cet effet, on dissout ce produit dans l'ammoniaque concentrée, on évapore après quarante-huit heures la solution en partie cristallisée et on acidule le résidu sirupeux : il se dépose de l'acide *lutidone-carbonique*, $C^{16}H^9AzO^6$, corps qui cristallise dans l'acide acétique faible en prismes qui fondent à 256-258 degrés, en se dédoublant en gaz carbonique et lutidone (N. et P.).

D'ailleurs l'éther lutidone-carbonique prend naissance lorsqu'on chauffe l'éther isodéhydracétique dans le gaz ammoniac sec (Anschütz, Kerp et Bendix).

L'acide isodéhydracétique est un lactone, qui fournit des dérivés monométalliques, à la manière de son isomère (H.).

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^7KO^8 + Aq$, s'obtient directement. Il cristallise assez facilement.

Le *sel de sodium*, qui est anhydre, cristallise mal.

Le *sel d'ammonium*, $C^{16}H^7(AzH^4)O^8$, commence à se sublimer vers 150 degrés et fond vers 190 degrés.

Les *sels alcalino-terreux* sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^7CuO^8 + H^2O^2$, est un précipité vert, micro-cristallin.

Le *sel d'argent*, qui cristallise dans l'eau bouillante, répond à la formule :

$$4\,C^{16}H^7AgO^8 + 3\,C^{16}H^8O^8.$$

Acide isobromodéhydracétique.

Équiv... $C^{16}H^7BrO^8$.
Atom... $C^8H^7BrO^4$.

Traité à chaud par l'eau de brome, l'acide isodéhydracétique donne un dérivé bromé, $C^{16}H^7BrO^8$, en atomes :

O
CH^3C CO
CO^2HC CBr
$C(CH^3)$

Fig. 272.

acide qui fond, après cristallisation dans l'alcool, à 161-162 degrés; il est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme, à peine dans la benzine, le sulfure de carbone et la ligroïne.

Dissous dans un excès de potasse concentrée, il fournit une solution d'un

brun rouge, dégageant une odeur aromatique. En abandonnant le mélange à lui-même pendant deux jours, on isole un acide dicarboné, l'acide αβ-*diméthylfurfurane-dicarbonique*, $C^{16}H^8O^{10}$, qui ne fond pas, mais qui se décompose vers 260 degrés en noircissant; en opérant avec précaution, il perd une molécule d'acide carbonique et il se sublime des cristaux ressemblant à l'acide benzoïque, fondant comme lui à 121 degrés et constituant l'acide αα-diméthylfurfurane-carbonique, isomérique avec l'acide pyrotritarique (Feist).

Si, au lieu de bromer l'acide isodéhydracétique, on attaque par le brome son éther éthylique, on obtient l'éther bromo-isodéhydracétique de Hantzsch, qui donne par l'ammoniaque aqueuse en excès un mélange de deux nouveaux composés : le premier, qui est bromé, fond à 155 degrés et constitue l'oxydiméthyl-α-pyridone-carbonate d'éthyle; le second, qui dérive du précédent par hydratation avec élimination d'acide bromhydrique, fond à 118 degrés.

Saponifié par la potasse, l'éther bromé ne fournit pas d'acide isobromodéhydracétique, mais se décompose d'une façon très singulière : il se sépare de l'acide acétique et on obtient finalement un dérivé triméthylénique, l'*acide méthyltriméthényldicarbonique symétrique*, $C^{12}H^6O^8$, en atomes :

$$C^6H^6O^4 = CO^2H.C : C.CO^2H \quad (\text{les deux C liés à } CH, \text{ lui-même lié à } CH^3)$$

```
C⁶H⁶O⁴ = CO²H.C  :  C.CO²H
                 \  /
                  CH
                  |
                  CH³.
```

La réaction est donc la suivante :

$$C^4H^4(C^{16}H^7BrO^8) + 3\,H^2O^2 = C^4H^6O^2 + HBr + C^4H^4O^4 + C^{12}H^6O^8.$$

XVIII

ACIDE αα-DIMÉTHYLPYRONE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^8$.

Atom... $C^8H^8O^4 = CH^3.C{-}O{-}C.CH^3$ / $CH.CO.C.CO^2H$ (doubles liaisons entre C et CH, et entre C et C.CO²H).

```
Atom...  C⁸H⁸O⁴ = CH³.C—O—C.CH³
                      ‖      ‖
                      CH.CO.C.CO²H.
```

Formule cyclique : O (1), C(CH³) (2), C.CO²H (3), CO (4), HC (5), (CH³)C (6).

Fig. 273.

Il a été découvert par Feist en étudiant la fixation de l'eau sur le chlorure de Precht et Oppenheim. Ce chlorure se dissout sans altération dans l'acide sulfurique; mais, si l'on élève la température jusqu'à 74 degrés, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et, lorsque le dégagement a cessé, ni l'eau, ni la soude ne précipitent la dissolution. En épuisant la solution par l'éther, ce dernier s'empare de l'acide libre et l'abandonne à l'évaporation.

Il cristallise en cristaux incolores, fusibles à 98-99 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool chaud, le chloroforme ; sa réaction est nettement acide, et il décompose les carbonates. La distillation le dédouble nettement en gaz carbonique et diméthylpyrone, et l'eau bouillante exerce la même action. Il s'unit directement à la phénylhydrazine pour fournir un sel, une dihydrazone du diacétylacétone, et un autre dérivé, insoluble dans la soude, fondant à 130-140 degrés.

En un mot, c'est un acide véritable, monobasique, alors que les acides déhydracétique et isodéhydracétique doivent être considérés comme des lactones, bien qu'ils se comportent comme des acides monobasiques, vis-à-vis des bases. Voici un tableau qui résume les propriétés comparées de ces isomères (Hantzsch) :

Réactions.		A. déhydracétique.	A. αα-diméthylpyrone-carbonique.	A. isodéhydracétique.
Fusion		108°,5 — 109°	98°,5	155°
Cond. électrique.		0,00053	0,0385	0,523
Action de la chaleur		Distille sans décomposition.	Se dédouble en C^2O^4 et diméthylpyrone.	Sublimable — se scinde à 225° en C^2O^4 et oxyde mésitène-carbonique.
Action de la baryte		Se dédouble en C^2O^4, acétone et acide acétique.	Id.	Se dédouble en C^2O^4, oxyde de mésityle et acide oxymésitène-carbonique.
Acides concentrés		Se dédouble difficilement en C^2O^4 et en diméthylpyrone.	Dédoublement très facile.	Se dédouble en C^2O^4 et lactone $C^{14}H^{10}O^4$.
Ammoniaque		Pas de sels. — Combinaison lutidique.	Sels — puis combinaison lutidique.	Sel fusible à 190°.
Sel de sodium		Aiguilles avec $3H^2O^2$.	Lamelles avec H^2O^2.	Sel anhydre, très soluble.
Réactions du sel sodique.	CaCl	Précipité cristallin à chaud.	Pas de précipité.	Id.
	BaCl	$C^{16}H^7BaO^8 + H^2O^2$. Tables rhomboïdales.	Léger trouble.	$C^{16}H^7BaO^8 + 3H^2O^2$.
	AzO^6Ag	Aiguilles solubles stables.	$C^{16}H^7AgO^8 + AzO^6Ag$, sel double, soluble à chaud.	Sel acide, qui cristallise en aiguilles instables.
	$S^2Cu^2O^8$	Précipité bleu verdâtre, devenant violet à chaud.	Précipité vert d'herbe insoluble à chaud.	Précipité vert clair peu soluble.
	HgCl	Précipité volumineux insoluble à chaud.	Précipité opalescent soluble à chaud.	»

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{16}H^{8}O^{8}$.

ANSCHÜTZ, BENDIX et KERP. — Sur l'acide isodéhydracétique. *Soc. chim.* [3], V, 975.
BAEYER et FRITSCH. — Sur l'acide o-oxyphénylacétique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XLIV, 139.
BAUMANN et WOLKOW. — Sur l'alcaptonurie : acide homogentisique. *Soc. chim.* [3], VI, 407.
BRUNNER. — Sur l'acide homo-oxysalicylique. *Soc. chim.*, XXXVI, 620.
BRUNNER et SENHOFER. — Introduction du groupe carboxyle dans les phénols et acides aromatiques. Acide p-orsellique. *Soc. chim*, XXXV, 189.
CORNELIUS et PECHMANN. — Synthèse de l'orcine au moyen de l'acétone-dicarbonate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLVII, 518.
DENNSTEDT et ZIMMERMANN. — Action du chlorure d'acétyle sur la pyridine. *Soc. chim.*, XLVII, 74.
FEIST. — Sur les transformations du noyau coumalique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 881.
— Dédoublement de l'acide déhydracétique par les acides. *Soc. chim.* [3], III, 657. — Constitution. *Ibid.* [3], VII-VIII, 1120, 1126.
GENVRESSE. — Action de l'anhydride acétique sur l'éther acétylacétique. *Ann. chim. et phys.* [6], XXIV, 123.
GEUTHER. — Recherches sur les acides organiques monobasiques. *Soc. chim.*, VI, 222.
GRIMAUX. — Formules rationnelles des dérivés des lichens. *Soc. chim.*, III, 410.
HAITINGER. — Action des alcalis sur l'acide déhydracétique. *Soc. chim.*, XLV, 395.
HANTSCH. — Acide isodéhydracétique. *Soc. chim.*, XLII, 502.
HELDT et ROCHLEDER. — Préparation de l'acide lécanorique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLVIII, 1.
HESSE (O.). — Matières colorantes des lichens : acide orsellique. *Soc. chim.*, 121 (1862).
— Recherches sur les lichens et leurs dérivés. *Ibid.*, VII, 263. — Acide lécanorique, 265. — Acide orsellique, 267.
HLASIWETZ et GILM. — Acide berbérique. *Jahresb. der Chem.*, 407 (1864).
JACOBSEN et WIERS. — Sur quelques dérivés de l'acide o-toluique : acide crésorcellique. *Soc. chim.*, XLII, 186.
KÖHLER et TIEMANN. — Acide p-méthoxyphénylglycollique. *Soc. chim.*, XXXVII, 359.
KOSTANECKI. — Introduction du groupe carboxyle dans les phénols. *Soc. chim.*, XLVI, 413.
MENSCHUTKIN. — Sur les principes des lichens et sur leurs formules rationnelles. *Soc. chim.*, II, 424.
NAGAÏ. — Acide diacéto-α-homoprotocatéchique. *Soc. chim.*, XXXI, 82.
OPPENHEIM et PRECHT. — Préparation et propriétés de l'acide déhydracétique. *Soc. chim.*, XXVI, 356.
— Dérivés de l'acide déhydracétique. *Ibid.*, XXVII, 299.
PECHMANN. — Sur une préparation commode de l'acide déhydracétique. *Soc. chim.* [3], VII, VIII, 740-761.
PERKIN. — Dérivé bromé de l'acide déhydracétique. *Soc. chim.*, XLV, 307.
PLÖSCHL. — Dérivés aromatiques hydroxylés et amidés. *Soc. chim.*, XXXVI, 679.
PRECHT. — Recherches sur l'acide déhydracétique. *Jahresb. der Chem.*, 707 (1878).
REIMER. — Sur la réduction des acides aldéhydoxybenzoïques : acide p-oxyméthylsalicylique. *Soc. chim.*, XXXI, 431.
RIESS et SCHULTZEN. — Sur la présence de l'acide oxyformobenzoylique dans l'urine. *Soc. chim.*, XIV, 85.
SCHUNCK. — Principes contenus dans les lichens. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLI, 157; LIV, 261; LXI, 72.
STENHOUSE. — Observations sur les principes immédiats des lichens. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVIII, 205. — *Soc. chim.*, 503 (1863).
TIEMANN et MATSMOTO. — Acide diméthylbenzoyle-carbonique et ses relations avec l'acide homovératrique. *Soc. chim.*, XXX, 378.
TIEMANN et NAGAÏ. — Acide α-homovanillique et acide α-homocatéchique, et leurs dérivés. *Soc. chim.*, XXIX, 39.
WEINREICH. — Sur les acides mono et dioxytoluyliques. *Soc. chim.*, XLVIII, 395.
WENDE. — Sur un acide crésolcarbonique. *Soc. chim.*, XLVII, 326.

IV

ACIDES $C^{18}H^{10}O^8$.

I

ACIDE HYDROCAFÉIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^8 = C^{18}H^6(\underline{H^2O^2})^2O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^4 = (OH)^2.\dot{C}^6H^3.CH^2.CH^2.CO^2H$.

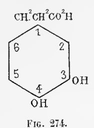


Fig. 274.

Syn. — *Acide α-o-dioxyphénylpropionique.*

Acide-phénol monobasique et diphénolique, préparé par Hlasiwetz, en réduisant par l'amalgame de sodium l'acide caféique.

On traite une solution aqueuse de l'acide, à l'ébullition, par l'amalgame de sodium; on neutralise par l'acide sulfurique, on décante et on épuise par l'éther; ce dernier s'empare de l'acide organique et l'abandonne à l'évaporation sous la forme de cristaux.

Il est en cristaux rhombiques, très solubles dans l'eau. La solution aqueuse réduit facilement les solutions alcalines de cuivre; elle est précipitée par l'acétate de plomb et donne avec le chlorure ferrique une coloration verte intense, qui vise au rouge foncé sous l'influence des alcalis. Avec l'eau de brome, on obtient une solution brune, qui laisse à l'évaporation une matière résineuse brune.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^8$ (à 130 degrés), est une masse gommeuse, dont la solution réduit le nitrate d'argent et les sels de cuivre.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^9BaO^8$ (à 130 degrés), présente les mêmes caractères. Comme le précédent, la solution aqueuse concentrée, additionnée d'alcool, fournit un précipité pulvérulent.

Le *sel de plomb*, $C^{18}H^7Pb^3O^8$, est un précipité blanc, qui prend naissance lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb dans une solution aqueuse de l'acide libre (H.).

Acide hydroférulique.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8} = C^{18}H^{6}(\underline{H^{2}O^{2}})(C^{2}H^{4}O^{2})^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4} = (OH).C^{6}H^{3}(OCH^{3}).C^{2}H^{4}.CO^{2}H$.

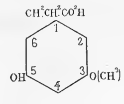


Fig. 275.

Syn. — *Acide m-métylhydrocaféique.*

Obtenu par Tiemann et Nagaï en attaquant une solution aqueuse d'acide férulique par l'amalgame de sodium.

L'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en tables microscopiques, fusibles à 89-90 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec les bases des sels neutres et des sels basiques.

Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau.

Le *sel ammoniacal neutre* fournit avec le nitrate d'argent un précipité blanc qui noircit à l'ébullition.

Le *sel de cuivre*, préparé avec le sulfate de cuivre, est un précipité bleuâtre, que l'ammoniaque redissout avec une coloration bleue, alors que l'acide férulique, dans les mêmes conditions, fournit un précipité vert que l'ammoniaque dissout avec une couleur verte.

Acide isohydroférulique.

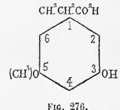


Fig. 276.

Il se forme aisément à chaud lorsqu'on additionne d'amalgame de sodium une solution aqueuse d'acide isoférulique.

Il cristallise en fines aiguilles blanches, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Vers 146 degrés, il se fond en un liquide huileux, qui se concrète à nouveau vers 130 degrés. La solution aqueuse ne précipite par l'acétate de plomb qu'en présence de l'ammoniaque.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui cristallise à chaud dans l'acide acétique étendu, et qui noircit par une ébullition prolongée (T. et N.).

Acide hydrodiméthylcaféique.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{8} + n\,Aq = C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{4} + n\,H^{2}O = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{3}.C^{2}H^{4}.CO^{2}H$.

$CH^2.CH^2.CO^2H$ (1); $O(CH^3)$ (3); $(CH^3)O$ (5)

Fig. 277.

Obtenu par Tiemann et Nagaï, en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'acide diméthylférulique.

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles hydratées, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Bien séché, il fond à 96-97 degrés en une huile qui se concrète vers 60 degrés.

Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles.

Le *sel d'argent*, qui cristallise dans l'eau bouillante, n'est pas altéré à l'ébullition.

Acide bromopipéropropionique.

Équiv... $C^{20}H^{9}BrO^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{9}BrO^{4} = CH^{2}\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{2}Br.C^{2}H^{4}.CO^{2}H$.

Suivant Weinstein, lorsqu'on oxyde par le permanganate une solution neutre d'acide bromo-β-hydropipérique, il y a surtout formation de bromopipéronal, qui passe à la distillation avec l'eau. Le résidu aqueux renferme de l'acide bromopipéronylique, fusible à 204 degrés, ainsi qu'un autre acide soluble dans l'éther, fusible à 136 degrés, l'acide bromopipéropropionique. Ce dernier, qui est en cristaux brillants, se forme surtout lorsqu'on dissout 1 partie d'acide bromo-β-hydropipérique dans 50 parties d'eau, qu'on rend la solution alcaline et qu'on y ajoute 2 parties de permanganate dissous dans 100 parties d'eau :

$$C^{24}H^{11}BrO^{8} + 4O^{2} = C^{4}H^{2}O^{8} + C^{20}H^{9}BrO^{8}.$$

Il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{8}CaBrO^{8}$, cristallise en aiguilles déliées.

II

ACIDE HYDRO-OMBELLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^8 = C^{18}H^6(H^2O^2)^2O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^4 = (OH)^2.C^6H^3.C^2H^4.CO^2H$.

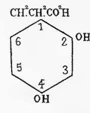


Fig. 278.

Syn. — *Acide (a)-m-dioxyphénylpropionique*. — *Acide oxyhydrocoumarique*.

L'ombelliférone $C^{18}H^6O^6$ est l'anhydride de l'acide $C^{18}H^8O^8$. Traitée par l'amalgame de sodium, elle fixe à la fois les éléments de l'eau et de l'hydrogène :

$$C^{18}H^6O^6 + H^2 + H^2O^2 = C^{18}H^{10}O^8.$$

On chauffe une solution moyennement concentrée d'anhydride dans de la soude, on ajoute l'amalgame jusqu'au moment où le liquide ne précipite plus par l'acide chlorhydrique; on sursature alors par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther.

Il est en cristaux granuliformes, incolores, fusibles au-dessous de 100 degrés; vers 110 degrés, il perd de l'eau et se décompose. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse est colorée en vert par le chlorure ferrique; l'eau de brome y produit un précipité floconneux; elle réduit la liqueur de Fehling à chaud et à froid le nitrate d'argent ammoniacal; elle n'est pas précipitée par les sels métalliques.

Fondu avec la potasse caustique, il engendre de la résorcine.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^8$ (à 105 degrés), est une masse amorphe, brillante, soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^9BaO^8$ (à 105 degrés), présente les mêmes caractères (Hlasiwetz et Grabowski).

Acide α-diméthoxyphénylpropionique.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{8} = C^{16}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{4} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

Fig. 279.

Obtenu par W. Will en traitant à chaud, par l'amalgame de sodium, l'acide α ou β-diméthylombellique.

Il se dépose dans l'alcool en cristaux fusibles à 105 degrés.

Il précipite en bleu clair les sels de cuivre; en blanc, les sels de mercure, de plomb et d'argent.

III

ACIDE SALICYLLACTIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{4}(C^{6}H^{6}O^{6})$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{4} = OH.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CH(OH).CO^{2}H$.

Fig. 280.

Syn. — *Acide o-oxyphényllactique.*

Préparé par Plösch et Wolfrum, en traitant par l'amalgame de sodium une solution aqueuse d'acide salicylglycidique, $C^{18}H^{8}O^{8}$. Lorsque la réduction est terminée, on neutralise par l'acide chlorhydrique, et l'on traite le sel par l'alcool froid, qui s'empare d'un peu de matière résineuse; on reprend par l'eau, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther. A l'évaporation, il reste un corps incristallisable, qui donne avec les bases des sels bien cristallisés.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{9}CaO^{8} + 3\,H^{2}O^{2}$, est en prismes brillants, solubles dans l'eau.

IV

ACIDE PARA-OXYPHÉNYLLACTIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{4}(C^{6}H^{6}O^{6}) + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{4} = OH.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CH(OH).CO^{2}H + H^{2}O$.

SYN. — *Acide p-hydroxyphényllactique.*

Il accompagne la tyrosine lorsqu'on traite la p-amidophénylalanine par l'azotite de sodium : il prend naissance sous l'influence d'un excès de ce réactif.

Pour l'isoler, on acidule les eaux mères de la tyrosine et on les épuise par l'éther.

Il se dépose dans l'eau bouillante en aiguilles blanches, qui retiennent une molécule d'eau de cristallisation. Il fond à 115-122 degrés pour redevenir solide en perdant de l'eau, puis fond à 144 degrés et se concrète à 139-140 degrés. Il devient anhydre un peu au-dessus de 100 degrés, mais non sous la cloche sulfurique. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, encore mieux dans l'éther.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{9}CaO^{8} + 3H^{2}O^{2}$, est en petites aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Il perd son eau de cristallisation sur l'acide sulfurique, retient une molécule d'eau à 100 degrés et devient anhydre à 130-140 degrés (Lipp et E. Erlenmeyer).

V

ACIDE M-XYLORCINCARBONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{4} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H(OH)^{2}.CO^{2}H$.

Suivant Kostanecki, lorsqu'on traite à chaud la p-xylorcine avec du bicarbonate de potassium, on n'obtient que des traces d'un acide qui se colore en rouge violacé par le chlorure ferrique.

En chauffant la m-xylorcine à 130 degrés, en tubes scellés, avec 4 parties de bicarbonate de sodium et 5 parties d'eau, on obtient un acide peu soluble dans l'eau, qui cristallise dans l'alcool faible en beaux prismes, fusibles à 196 degrés ; mais, à cette température, il perd déjà de l'acide carbonique.

La solution aqueuse se colore en bleu foncé par les persels de fer.

VI

ACIDE OXYHYDRO-P-COUMARIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{8} + Aq.$
Atom... $C^{9}H^{10}O^{4} + \frac{1}{2} H^{2}O = OH.C^{6}H^{4}.C^{2}H^{3}(OH).CO^{2}H.$

D'après Blendermann, il se rencontre dans l'urine des chiens nourris de tyrosine ; il est accompagné de tyrosine-hydantoïne. On acidule l'urine et on l'épuise au moyen de l'éther, qui s'empare de l'acide organique.

Il cristallise en longues aiguilles, soyeuses, qui s'effleurissent sous la cloche sulfurique, puis perdent leur eau de cristallisation à 110 degrés ; il fond alors, en brunissant, à 162-164 degrés. Il est assez soluble dans l'eau froide ; sa solution aqueuse n'est pas rougie par le perchlorure de fer, mais seulement par le réactif de Millon.

VII

ACIDE PHÉNYLGLYCÉRIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{4}(C^{6}H^{6}O^{8}) = C^{12}H^{5}(C^{12}H^{5})O^{8}.$
Atom... $C^{9}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH(OH).CH(OH).CO^{2}H.$

Syn. — *Acide stycérique.* — *Acide phényldioxypropionique.*

Il a été découvert en 1867 par Glaser en traitant par l'azotate d'argent une solution d'acide phénylbromolactique dans l'ammoniaque faible, d'où le nom d'acide phényldioxypropionique ; on obtient ainsi un liquide huileux, qui ne distille pas dans la vapeur d'eau, mais qui donne un sel d'argent floconneux, susceptible de se transformer en aiguilles (G.). Anschütz et Kinnicut l'ont préparé plus facilement en partant de l'éther éthylique de l'acide dibenzoyl-phénylglycérique.

A cet effet, on saponifie cet éther en le chauffant au bain-marie avec une quantité calculée de potasse alcoolique ; on filtre, on évapore pour chasser l'alcool et on réunit le résidu au contenu du filtre, ce qui fournit une masse cristalline, qu'on reprend par l'eau pour séparer un liquide huileux. La solution aqueuse de benzoate et de phénylglycérate de potassium est acidulée par l'acide chlorhydrique, afin de précipiter l'acide benzoïque ; le liquide filtré, évaporé à sec, est repris par l'éther bouillant et filtré à chaud. On épuise par l'eau la solution éthérée, jusqu'à ce que le liquide aqueux ne possède plus qu'une faible réaction acide, on évapore l'eau en consistance sirupeuse et l'on dessèche sous la cloche sulfurique : l'acide phénylglycérique se dépose sous forme d'une masse cristalline.

Il prend encore naissance lorsqu'on oxyde par le permanganate de potassium, en solution alcaline, l'acide cinnamique (Ruer) :

$$C^{18}H^{8}O^{4} + O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{18}H^{10}O^{8}.$$

Il cristallise dans l'éther en lamelles brillantes, monocliniques. Il fond à 143-144 degrés, à 142 degrés (Ruer), puis se décompose à 160 degrés en anhydride carbonique et α-toluylaldéhyde (Lipp). Il est très soluble dans l'eau, caractère qui permet de le séparer aisément de l'acide benzoïque, soluble dans l'alcool, fort peu soluble dans l'éther et le chloroforme; la benzine et l'éther n'en prennent que des traces. L'eau l'enlève à l'éther, qui retient l'acide benzoïque. Au contact de l'acide bromhydrique fumant, il se convertit en acide phénylbromolactique.

Le *sel de potassium* se prépare en saturant une solution aqueuse de l'acide par le carbonate potassique. Il est très soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^8 + 2H^2O^2$, cristallise par le refroidissement en lamelles nacrées (R.).

Le *sel de baryum*, préparé avec le carbonate de baryum, est moins soluble dans l'eau que le précédent.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^9AgO^8$, se sépare sous forme d'un précipité blanc, amorphe, altérable à la lumière, lorsqu'on traite un soluté concentré d'acide, saturé par l'ammoniaque, au moyen d'une solution concentrée d'azotate d'argent. Il est assez soluble dans l'eau (A. et K.). On peut l'obtenir en petites aiguilles étoilées, décomposables dans l'eau bouillante (R.).

Acide dibenzoylphénylglycérique.

Équiv... $C^{46}H^{18}O^{12}$.
Atom... $C^{23}H^{18}O^6 = C^6H^5(CH.OC^7H^5O)^2.CO^2H$.

Obtenu par Lipp en chauffant à 150 degrés l'acide phénylglycérique avec du chlorure de benzoyle.

Il cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 187 degrés, température à laquelle il se décompose. Il est peu soluble, même à chaud, dans l'eau et dans l'alcool, assez soluble dans la benzine bouillante, soluble dans les alcalis et dans les carbonates alcalins.

Acide p-nitrophénylglycérique.

Équiv... $C^{18}H^9AzO^{12} = C^{18}H^9(AzO^4)O^8$.
Atom... $C^9H^9AzO^6 = C^6H^4(AzO^2).CH(OH).CH(OH).CO^2H$.

Préparé par Lipp en faisant bouillir l'acide p-nitrophényloxyacrylique, $C^{18}H^7AzO^{10}$, avec un mélange formé de 1 partie d'acide sulfurique et 3 parties d'eau. Il se forme simultanément un peu de matière résineuse rouge, qu'on sépare aisément.

Il cristallise dans l'eau en petites lamelles jaunes, assez solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Il fond à 167-168 degrés. Il ne s'unit pas à l'acide chlorhydrique fumant, même à 100 degrés (L.).

VIII

ACIDE ATROGLYCÉRIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{4}(C^{6}H^{6}O^{8})$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{4} = C^{6}H.C(OH)(CH^{2}.OH).CO^{2}H$.

Le produit d'addition bromé de l'acide atropique, l'acide dibromhydratropique, est déjà décomposé à froid par le carbonate sodique, avec production de méthylbenzoyle; mais en présence d'un excès de carbonate alcalin, ou mieux de la soude caustique, il y a élimination d'acide bromhydrique, fixation d'eau et formation d'acide atroglycérique :

$$C^{18}H^{8}Br^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{18}H^{10}O^{8}.$$

Pour opérer cette substitution, on emploie parties égales d'eau et d'acide dibromé avec 4 parties de carbonate sodique. Après vingt-quatre heures de repos à froid, on chauffe pour chasser le méthylbenzoyle qui prend simultanément naissance, on acidule le résidu et on épuise par l'éther; à l'évaporation, il reste un produit qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux mamelonnés, fusibles à 146 degrés, assez solubles dans l'eau. A une température plus élevée, il y a formation d'eau, d'anhydride carbonique et d'α-toluylaldéhyde.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{9}CaO^{8}$, cristallise dans l'eau en mamelons durs et anhydres.

Le *sel de baryum*, également anhydre, se dépose dans un soluté fortement concentré en lamelles brillantes.

Le *nitrile*, $C^{18}H^{9}AzO^{4}$, a été préparé synthétiquement par Kast en faisant réagir l'acide cyanhydrique sur le benzoylcarbinol.

IX

ACIDE SALIGÉNINE-OXYACÉTIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{8} = C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{6})$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{4} = CH^{2}(OH).C^{6}H^{4}.OCH^{2}.CO^{2}H$.

$OCH^{2}CO^{2}H$
$CH^{2}OH$

Fig. 281.

Syn. — *Acide méthylolophénoxyéthanoïque.*

On l'obtient en faisant réagir, en quantités équimoléculaires, la saligénine,

$C^{14}H^8O^4$, sur l'acide monochloracétique, en présence de deux molécules de soude :

$$C^{14}H^8O^4 + C^4H^3ClO^4 + 2KHO^2 = KCl + 2H^2O^2 + C^{18}H^9KO^8.$$

On chauffe le mélange à 108-110 degrés, et on met l'acide en liberté de sa combinaison sodique au moyen de l'acide sulfureux.

Il cristallise en lamelles blanches, fusibles à 120 degrés.

Maintenu dans un courant d'air sec, à 105-108 degrés, il se transforme en anhydride qui résulte de la soudure de deux molécules, avec perte de deux molécules d'eau :

$$2C^{18}H^{10}O^8 = 2H^2O^2 + C^{36}H^{16}O^{12},$$

en atomes :

$$C^{18}H^{16}O^6 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OCH^2.COOCH^2 \\ CH^2.CO^2.CH^2O \end{matrix} \right\rangle C^6H^4.$$

Cet anhydride, qui fond à 140 degrés, est un isomère de l'acide hydrocoumarylique de Fittig et d'Ebert, qui fond à 116°,5.

Le *saligénine-oxyacétate d'argent*, $C^{18}H^9AgO^8$, cristallise avec deux molécules d'eau. Traité par l'iodure de méthyle, il fournit un éther incristallisable (Biginelli, *Gazz. chim. ital.*, XXI, 257).

X

ACIDE ÉVERNINIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^8$.
Atom... $C^9H^{10}O^4$.

C'est un acide-alcool diphénolique qui a été obtenu par Stenhouse en traitant par la baryte bouillante l'acide évernique, $C^{34}H^{16}O^{14}$, qui existe dans l'*Evernia prunastri*. Dans ces conditions, ce corps se dédouble en orcine et en acide éverninique :

$$C^{34}H^{16}O^{14} + H^2O^2 = C^2O^4 + C^{14}H^8O^4 + C^{18}H^{10}O^8.$$

On peut le retirer directement du lichen en concentrant l'extrait aqueux, séparant les matières brunes qui se déposent et ajoutant de l'acide chlorhydrique : la liqueur se trouble et laisse déposer un sédiment cristallin, qu'on purifie dans l'alcool et en décolorant la solution ammoniacale par le charbon.

C'est peut-être le même corps qui existe dans la picroérythrine, combiné à l'érythrite (Menschutkine).

Il cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 157 degrés, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, à peine solubles dans l'eau froide. Sa solution aqueuse est acide et le perchlorure de fer la colore en violet.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^9BaO^8 + H^2O^2$, cristallise dans l'alcool dilué en longs prismes, très solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^9AgO^8$, est un précipité blanc, pulvérulent (S.).

Acide dinitroéverninique.

Équiv... $C^{18}H^8(AzO^4)^2O^8$.
Atom... $C^9H^8(AzO^2)^2O^4$.

L'acide nitrique dissout à chaud l'acide éverninique et le transforme en un dérivé nitré qui se précipite par l'action de l'eau. C'est l'*acide évernitique* de Hess, sans doute un dérivé dinitré.

Il cristallise en longues aiguilles jaunes, qui ressemblent à celles de l'acide oxypicrique. Il est plus soluble à chaud qu'à froid ; la solution aqueuse est jaune et astringente ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel potassique*, $C^{18}H^6K^2(AzO^4)^2O^8 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles rouge orange. Il détone à chaud.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{18}H^{10}O^8$.

Anschütz et Kinnicut. — Dérivés de l'acide cinnamique et préparation de l'acide phénylglycérique. *Soc. chim.*, XXII, 310; XXXIV, 98.
Biginelli. — Acide saligénine-oxyacétique. *Gazz. chim. ital.*, XXI, 257.
Blendermann. — Recherches sur la tyrosine. *Hop.-Seyl. Zeitsch. für Physiol. chem.*, IV, 256.
Claser. — Acide phényldioxypropionique. *Soc. chim.*, VIII, 115.
Hess. — Sur les lichens et l'acide éverninique. *Rép. de chim. pure*, IV, 121 (1862).
Hlasiwetz. — Sur l'acide hydrocaféique. *Soc. chim.*, IX, 502.
Hlasiwetz et Crabowski. — Sur l'acide oxyhydrocoumarique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIX, 99.
Kast. — Acides atrolactique, phényllactique et atroglycérique. *Soc. chim.*, XXXVI, 405.
Kostanecki. — Synthèse de la β-orcine : acide m-xylorcine-carbonique. *Soc. chim.*, XLVII, 790.
Lipp. — Sur l'acide phénylglycérique. *Soc. chim.*, XLI, 655.
— Sur les acides o et p-nitrophényloxyacrylique. *Ibid.*, XLVIII, 179.
Nagaï et Tiemann. — Dérivés des acides caféique et hydrocaféique. Synthèse de l'acide caféique. *Soc. chim.*, XXXI, 80.
Plöchl et Wolfrum. — Condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'acide hippurique. — Acide salicyllactique. *Soc. chim.*, XLVI, 38.
Ruer. — Oxydation de l'acide cinnamique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 392.
Stenhouse. — Acides évernique et éverninique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXVIII, 86.
— Sur la composition de quelques lichens. *Ibid.*, XIV, 544.
Weinstein. — Sur les acides hydropipériques. *Soc. chim.*, XLV, 384.
Will (W.). — Études sur l'esculine : acide diméthyldioxyphénylpropionique. *Soc. chim.*, XII, 544.

V

ACIDES $C^{20}H^{12}O^{8}$.

I

ACIDE PHÉNYLDIOXYBUTYRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8} = C^{8}H^{7}(C^{12}H^{5})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH(OH).CH(OH).CH^{2}CO^{2}.H$.

Il a été obtenu par Obermüller à l'état d'anhydride, en oxydant l'acide phénylisocrotonique au moyen du permanganate de potassium, en solution alcaline. Bouilli avec de la baryte, cet anhydride donne un sel, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique; l'acide libre est enlevé par l'éther et purifié par cristallisation dans ce dernier dissolvant.

L'acide phényldioxybutyrique cristallise dans l'éther en tables clinorhombiques (Goller), fusibles à 117 degrés. A l'ébullition de sa solution aqueuse, il se dédouble en eau et en oxylactone, surtout en présence d'un peu d'acide chlorhydrique.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{11}BaO^{8} + Aq$, cristallise en lamelles peu solubles.
Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^{8}$, cristallise en lamelles nacrées.
Le *sel d'argent* est un précipité blanc, floconneux.

Phényloxybutyrolactone.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{6}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{3} = C^{6}H^{5}.CH(OH).CH.CH^{2}.CO$ (CH et CO liés par —O—).

Il cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à 76 degrés, renfermant un équivalent d'eau; en perdant cette eau par la dessiccation, les cristaux se liquéfient. Ainsi déshydraté, il constitue un liquide incolore, que l'eau bouillante ne modifie pas et que les alcalis, à l'ébullition, transforment en phényldioxybutyrates (Obermüller).

II

ACIDE PHÉNYLISODIOXYBUTYRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8} = C^{8}H^{7}(C^{12}H^{5})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CHOH.CHOH.CO^{2}H$.

On dissout l'acide phénylkéto-oxybutyrique dans dix fois son poids d'eau, en présence d'un peu de soude, puis on ajoute à la solution refroidie de l'amalgame de sodium à 2,5 pour 100 :

$$C^{20}H^{10}O^{8} + H^{2} = C^{20}H^{12}O^{8}.$$

La réaction est terminée lorsque le liquide ne réduit plus la liqueur de Fehling ; on filtre, on ajoute un excès d'acide sulfurique et on épuise par l'éther. A l'évaporation, il reste un liquide sirupeux, dont le sel d'argent a pour formule $C^{20}H^{11}AgO^{8}$.

L'*hydrazide* cristallise en petites aiguilles incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fondant à 161-162 degrés (Fischer et Stewart).

Par l'action des alcalis étendus et à froid, le dibromure phénylisocrotonique, l'acide phényldibromobutyrique, $C^{20}H^{10}Br^{2}O^{4}$, se convertit en une masse demi-fluide, d'où l'on peut isoler deux composés cristallins : le *phénylisobutyrolactone*, que l'eau bouillante convertit en acide benzoylpropionique ; et le *phénylisoxybutyrolactone*, $C^{20}H^{10}O^{6}$, corps qui cristallise dans l'éther en tables clinorhombiques (Linck), fusibles à 93-94 degrés, et que les bases transforment en phénylisodioxybutyrates.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{11}BaO^{8}$, est une poudre anhydre, cristalline, très peu soluble dans l'eau (Obermüller et Schiffert).

III

ACIDE γ-PHÉNYL-αγ-DIOXYBUTYRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH(OH).CH^{2}CH(OH).CO^{2}H$.

Obtenu par Tiemann et Biedermann en traitant par les alcalis le lactone correspondant, γ-phényl-α-oxybutyro-γ-lactone.

Il n'a pas été isolé à l'état de pureté.

Les *sels solubles* sont gommeux.

Les *sels insolubles* sont amorphes, pulvérulents.

Le *lactone*, $C^{20}H^{10}O^{6}$, en atomes :

$$C^{10}H^{10}O^{3} = C^{6}H^{5}.\underset{|\;\;}{CH}.CH^{2}.\underset{|}{CH(OH)}$$
$$O\text{———}CO,$$

se prépare en faisant bouillir avec de l'eau l'acide γ-phényl-γ-bromo-α-oxybutyrique.

Il cristallise en larges aiguilles, fusibles à 39 degrés, à peine solubles dans la ligroïne, fort peu dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

L'*hydrazide*, obtenu avec la phénylhydrazine et le lactone, est en aiguilles incolores, fusibles à 133 degrés, peu solubles à froid dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine, très solubles à l'ébullition (B. et T.).

IV

ACIDE α-HOMOHYDROCAFÉIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8} = C^{18}H^{5}(C^{2}H^{3})(H^{2}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4} = (OH^{2})^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH(CH^{3}).CO^{2}H$.

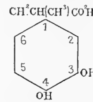


Fig. 282.

On ne connaît que son dérivé méthylénique, l'*acide méthylène-α-homohydrocaféique* ou *méthylène-dioxyphényl-isobutyrique*, acide monobasique diphénolique, qu'on représente par conséquent par le schéma suivant :

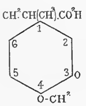


Fig. 283.

Lorenz a obtenu ce dérivé en traitant par l'amalgame de sodium l'acide méthylène-α-homocaféique ou acide méthylène-dioxyphényl-méthacrylique, $C^{22}H^{10}O^{8}$.

Il cristallise dans l'alcool étendu en prismes jaunâtres, épais, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique le dissout lentement à chaud en prenant une coloration rouge cerise. Il fond à 77 degrés.

Le *sel d'ammonium* donne des précipités amorphes avec les sels de zinc, de plomb, de cuivre et d'argent.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui résiste à l'action de la chaleur (L.).

Acide hydrohomoférulique.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{8} = C^{20}H^{8}(C^{2}H^{4}O^{2})(H^{2}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{4} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}(OH).CH^{2}.CH(CH^{3}).CO^{2}H$.

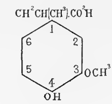


FIG. 284.

Acide-éther-phénol qui se forme lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium l'acide homoférulique, $C^{22}H^{12}O^{8}$.

On chauffe l'acide homoférulique avec de l'eau et de l'amalgame en excès, on acidule et l'on fait cristalliser dans l'eau bouillante le produit de la réaction.

L'acide hydrohomoférulique est en cristaux fusibles à 114-115 degrés; il est soluble dans les dissolvants usuels, l'alcool, l'éther, la benzine, etc.

Le *sel ammoniacal* donne :

Avec les sels de cuivre, un précipité jaune verdâtre, qui devient vert clair et cristallin à chaud;

Avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, altérable à la lumière.

Acide méthylhydrohomoférulique.

Équiv... $C^{24}H^{16}O^{8} = C^{20}H^{8}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{12}H^{16}O^{4} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH(CH^{3}).CO^{2}H$.

SYN. — *Acide diméthylhydrohomocaféique.*

Corps qui résulte de l'hydrogénation de l'acide méthylhomoférulique au moyen de l'amalgame de sodium.

Masse cristalline, fusible à 58-59 degrés, soluble dans la plupart des dissolvants (T. et K.).

V

ACIDE OXYPROPYLOXYBENZOIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{3}(C^{6}H^{7})(\underline{H^{2}O^{2}})O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4} = OH.C(CH^{3})^{2}.C^{6}H^{3}(OH).CO^{2}H$.

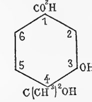


Fig. 285.

On dissout l'acide amido-oxypropylbenzoïque dans la potasse étendue, on ajoute une quantité équivalente de nitrite de potassium, puis on acidule par l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique; il se fait à froid un dégagement d'azote, qui devient très vif à 100 degrés, et l'acide se dépose par le refroidissement.

Il est en lamelles ou en aiguilles aplaties, incolores, fusibles à 173 degrés, assez solubles dans l'eau chaude et dans l'éther, très solubles dans l'alcool; la solution aqueuse donne par le perchlorure de fer une coloration brun foncé.

L'acide chlorhydrique, même bouillant, ne l'attaque pas. L'acide sulfurique concentré le dissout et le soluté, additionné d'eau, laisse précipiter des flocons blancs et amorphes.

VI

ACIDE DIOXYDURYLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}(CH^{3})^{3}.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide pseudocumolhydroquinon-carbonique.*

On réduit l'acide pseudocumolquinon-carbonique, $C^{20}H^{10}O^{8}$, par la soude et la limaille de zinc, ou même en le chauffant avec une solution aqueuse d'acide sulfureux en vase clos; on agite avec de l'éther le produit de la réaction, après avoir acidulé.

Il cristallise en aiguilles groupées sphériquement, fondant vers 210 degrés, en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine; le perchlorure de fer le colore en vert, l'oxyde et le ramène à l'état d'acide pseudocumolquinon-car-

bonique. Sa solution alcaline se colore à l'air, d'abord en jaune, puis en rouge et finalement en violet foncé.

Nef le représente par le schéma suivant :

CO^2H (1), OH (2), CH^3 (3), CH^3 (4), OH (5), CH^3 (6)

Fig. 286.

VII

ACIDE β-MÉTHYLHYDRO-OMBELLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4} = (OH)^2.C^6H^3.CH(CH^3).CH^2.CO^2H$.

On a préparé les deux dérivés suivants :

1° Le *dibromure de méthyl-β-méthylombilliférone*, $C^{22}H^{10}Br^2O^6$, en atomes :

$$C^{11}H^{10}Br^2O^3 = CH^3O.C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} O\text{———}CO \\ CBr(CH^3).CHBr. \end{array} \right.$$

En traitant par le brome l'éther méthylique de la β-méthylombelliférone, il se fait simplement un produit d'addition dibromé, sans dégagement d'acide bromhydrique. Il suffit de mettre en suspension l'anhydride dans du chloroforme refroidi et d'ajouter le brome, tant qu'il y a décoloration. Il se dépose des aiguilles qu'on lave et qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique.

Ce dibromure fond à 223-225 degrés; il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique. La potasse alcoolique, à l'ébullition, lui enlève tout son brome (Cohen et Pechmann);

2° Le *dibromure de β-méthylombelliférone bromée*, $C^{20}H^7Br^3O^6$, en atomes :

$$C^{10}H^7Br^3O^3 = OH.C^6H^2Br \left\langle \begin{array}{l} O\text{———}CO \\ CBr(CH^3).CHBr. \end{array} \right.$$

Cet anhydride tribromé se prépare en ajoutant simplement de l'eau de brome en excès dans une solution alcoolique de β-méthylombelliférone (Michaël).

Il cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, fusibles à 240 degrés (M.), à 250 degrés en se décomposant (Wittemberg). Il est peu soluble dans l'alcool, davantage à chaud dans l'acide acétique. Il fournit une belle coloration violette avec un soluté étendu de carbonate de potassium (Cohen et Pechmann). Bouilli avec une solution alcoolique de potasse, il se transforme en acide bromoxy-β-méthylcoumarilique, $C^{20}H^7BrO^8$.

VIII

ACIDE PARA-OXYISOPROPYLSALICYLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{3}(\underline{H^{2}O^{2}})(C^{6}H^{7})O^{2}(O^{4})$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4} = OH.C(CH^{3})^{2}.C^{6}H^{3}(OH).CO^{2}H$.

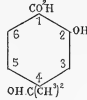


Fig. 287.

On dissout le carvacrylsulfate ou le carvacrylphosphate de potassium avec son poids de potasse caustique dans un peu d'eau, on ajoute une solution de permanganate à 5 pour 100, tant qu'il y a décoloration ; on filtre pour séparer le bioxyde de manganèse, on acidifie avec l'acide sulfurique étendu et on épuise le liquide avec de l'éther.

L'acide p-oxyisopropylsalicylique cristallise dans l'eau en grandes aiguilles, plates, fusibles à 130-135 degrés. Toutefois, son point de fusion n'est pas constant, car il perd déjà de l'eau à cette température pour se transformer en acide p-propénylsalicylique, $C^{20}H^{10}O^{6}$; au-dessus de son point de fusion, ce dernier corps se sublime en cristaux fusibles à 145 degrés ; il en est de même lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, à peine dans le sulfure de carbone.

Traité à l'ébullition par le phosphore rouge et l'acide iodhydrique concentré, en solution alcoolique, il se convertit en acide oxy-isocuminique, $C^{20}H^{12}O^{6}$.

Le *sel de cuivre*, $C^{20}H^{11}CuO^{8} + Aq$, est en beaux prismes verts, peu solubles dans l'eau chaude.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{11}AgO^{8}$, se prépare en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution sodique.

Il est anhydre et cristallise en aiguilles incolores, caractéristiques (H. et G.).

IX

ACIDE AURANTIAMARIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{8}$ (?).
Atom... $C^{10}H^{12}O^{4}$ (?).

Acide résineux, amer, encore mal connu, retiré par Tanret de l'écorce d'oranges amères.

Il est à peine soluble dans l'eau froide, mais il se dissout dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en gouttelettes par le refroidissement; il est soluble dans les alcalis, ainsi que dans l'acide sulfurique ordinaire, qui se colore en jaune, assez soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et le chloroforme. Les solutés dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée.

X

ACIDE CANTHARIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^8$.

Atom... $C^{10}H^{12}O^4 = H^4.C^6H^4 \langle \begin{array}{l} CH.CO\ H \\ \hline CH^2.OCO. \end{array}$

Cet acide, qui est isomère avec la cantharidine, a été obtenu par Piccard en chauffant cette dernière à 100 degrés, en vase clos, pendant quelques heures, avec de l'acide iodhydrique.

Anderlini dissout 1 partie de cantharidine dans 5 parties de chlorhydrine sulfurique et abandonne le mélange à lui-même, vers zéro, pendant quatre heures environ; on neutralise par le carbonate de baryum, on enlève l'excès de baryte par l'acide sulfurique étendu; on évapore, on reprend par l'eau et on purifie le produit en passant par le noir lavé. On obtient ainsi des cristaux incolores, fusibles à 275 degrés (A.).

Par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, il cristallise en prismes orthorhombiques modifiés, dont les angles ont pour valeur :

mm = 1070; ép = 121°,30;
rapport des axes: 1,62 : 1 : 0,74.

Il fond à 278 degrés (P.). Il n'est pas vésicant comme son isomère. Il est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, à peine dans l'éther; dissous dans la glycérine, il n'attaque pas l'épiderme. Il cristallise à l'état anhydre et peut être fondu sans décomposition. C'est un acide monobasique très énergique, soluble dans les alcalis et dans les bases alcalino-terreuses, qu'il neutralise complètement.

Lorsqu'on le chauffe au bain de soufre, il se dédouble nettement en anhydride carbonique et en un carbure d'hydrogène liquide, incolore, doué d'une odeur aromatique, le cantharène, $C^{16}H^{12}$:

$$C^{20}H^{12}O^8 = 2C^2O^4 + C^{16}H^{12}.$$

Il en est de même lorsqu'on le chauffe avec de la chaux; il se forme, en outre, du xylène et une trace d'un composé oxygéné.

Piccard émet l'hypothèse que l'acide cantharique, analogue à l'acide térébique

est l'anhydride d'un acide triatomique et bibasique encore inconnu, l'acide *diacantharique*, $C^{20}H^{14}O^{10}$, ayant pour formule atomique :

$$C^{10}H^{14}O^{5} = H^4.C^6H^4 \left< \begin{array}{l} CH(CO^2H)^2 \\ \quad | \\ CH^2O.H. \end{array} \right.$$

Le cantharène serait alors un dihydrure de xylène :

$$C^8H^{12} + H^2.C^6H^4 \left< \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3. \end{array} \right.$$

Le *sel de potassium* se forme en mélangeant des dissolutions alcooliques d'acide et de potasse, même lorsque l'une des solutions est en excès. Il est très soluble dans l'eau, qui l'abandonne par concentration en fines aiguilles.

Le *sel de baryum* est également soluble.

Chauffé au bain de soufre, vers 460 degrés, il se boursoufle, dégage de l'acide carbonique, accompagné d'un peu d'oxyde de carbone; le liquide condensé contient du cantharène, un peu de xylène, ainsi qu'un corps oxygéné, encore moins volatil, probablement un acétone. Le résidu fixe est formé de carbonate de baryum et d'autres sels barytiques solubles ; distillé avec de l'acide sulfurique, il fournit de l'acide butyrique et un acide cristallisé, probablement de l'acide xylique, $C^{18}H^{10}O^4$.

Le *sel de plomb* se prépare par double décomposition au moyen du sel ammoniacal et de l'acétate de plomb. Il cristallise en longues aiguilles hydratées; il s'effleurit à l'air sec et perd son eau de cristallisation à 120 degrés.

Chauffé avec l'ammoniaque, l'acide cantharique s'y combine avec élimination d'une molécule d'eau :

$$C^{20}H^{12}O^8 + AzH^3 = H^2O^2 + C^{20}H^{13}AzO^6.$$

Cette combinaison fond à 187 degrés. Elle est isomérique avec le cantharidinimide, qu'on obtient avec la cantharidine et l'ammoniaque, et qui fond à 200-201 degrés (A.).

XI

ACIDE D'ANSCHUTZ.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^8$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^4$.

Suivant Anschütz, Bendix et Kerp, lorsqu'on fait réagir la potasse sur l'éther isodéhydracétique, on n'obtient pas, comme l'indique Hantzsch, de l'acide homomésaconique, fusible à 147 degrés, mais un mélange de deux acides ayant pour formule $C^{20}H^{12}O^8$ et $C^{16}H^{10}O^6$.

Pour opérer cette transformation, on ajoute 13 grammes de potasse caustique, dissoute dans 4^{cc},5 d'eau, à 5 grammes d'éther chauffé à 100 degrés. La réaction est très énergique, et, lorsqu'elle est terminée, le tout se transforme en

une masse cristalline qu'on reprend par l'eau. On acidule légèrement par l'acide chlorhydrique et l'on épuise par l'éther pour enlever l'éther isodéhydracétique non décomposé, ainsi que quelques produits secondaires; en ajoutant alors un excès d'acide chlorhydrique, il se précipite du chlorure de potassium et un corps floconneux qu'on extrait au moyen de l'éther. Il est formé des deux acides ci-dessus, qu'on sépare par des cristallisations fractionnées.

L'acide $C^{20}H^{12}O^8$, isomérique avec l'éther isodéhydracétique, $C^4H^4(C^{16}H^8O^8)$, est à peine soluble dans l'eau froide, l'éther et la benzine; l'eau bouillante, qui le dissout un peu, l'abandonne par le refroidissement en belles aiguilles vitreuses.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{10}K^2O^8$, est déliquescent, soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{10}Ba^2O^8 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles concentriques. est très soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, qui est également hydraté, est un précipité vert pomme.

L'*éther méthylique*, $2C^2H^2(C^{20}H^{12}O^8)$, cristallise en prismes limpides, fusibles à 171 degrés.

D'après les formules qui précèdent, l'acide d'Anschütz paraît être un acide bibasique.

L'acide $C^{16}H^{10}O^6$, isomérique avec l'acide méthyluvique, est moins soluble que le précédent dans l'eau bouilllante; il se dissout aisément dans l'éther, l'alcool, le chloroforme. Il fond à 149 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^9BaO^6 + H^2O^2$, cristallise en petites aiguilles blanches.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^9AgO^6$, est un précipité blanc, caillebotté (A. B. et K.).

XII

ACIDE DÉHYDROPROPIONYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^8$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^4$.

Lorsqu'on évapore le sel potassique de l'acide déhydropropionylacétocarbonique, il perd une molécule d'acide carbonique et se convertit en débydropropionylacétate de potassium : on décompose ce sel par l'acide acétique pour avoir l'acide libre.

Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles fusibles à 172 degrés. Il est plus soluble que l'acide déhydracétique (Pechmann et Neger).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{20}H^{12}O^8$.

ANDERLINI. — Recherches sur la cantharidine : acide cantharique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 497.

ANSCHÜTZ, BENDIX et KERP. — Action de la potasse sur l'éther isodéhydracétique. *Soc. chim.* [3], V, 976.

Cohen et Pechmann. — Combinaison des phénols avec l'éther acéto-acétique et β-méthylombelliférone. *Soc. chim.*, XLV, 217.

Fischer et Stewart. — Sucres aromatiques : acide phénylisodioxybutyrique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 124.

Heymann et Königs. — Oxydation des homologues du phénol : acide p-isopropylsalicylique. *Soc. chim.*, XLVIII, 538.

Kraaz et Tiemann. — Sur quelques dérivés de l'acide homoférulique. *Soc. chim.*, XXXIX, 300.

Lorenz. — Sur les acides méthylénocaféique et méthylénohomocaféique, et sur les acides qui en dérivent. *Soc. chim.*, XXXV, 264.

Michaël. — Sur la résorcyanine. *Soc. chim.*, XXXII, 360.

Nef. — Acide dioxydurylique. *Soc. chim.*, XLVI, 444.

— Sur les acides benzoquinoncarboniques. *Ibid.*, XLVII, 904.

Obermüller. — Oxydation de l'acide phénylisocrotonique : acide phényldioxybutyrique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 393.

Obermuller et Schiffer. — Phénylisobutyrolactone. *Soc. chim.* [3], IX-X, 393.

Pechmann et Neger. — Action de l'anhydride acétique sur l'acide acétone-dicarbonique : acide déhydropropionylacétique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 967.

Piccard. — Acide cantharique. *Soc. chim.*, XXX, 408; XXXI, 2; XXXII, 461.

Tanret. — Sur quelques principes immédiats de l'écorce d'orange amère : acide aurantiamarique. *Soc. chim.*, XLVI, 500.

Tiemann et Biedermann. — Sur les acides phényl-α-oxycrotonique et γ-phényl-αγ-dioxybutyrique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 1065.

Widmann. — Action de l'acide azoteux sur les acides amido-oxyphényl et amido-propénylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLIV, 537.

Wittenberg. — Action de l'acétylacétate d'éthyle sur les phénols en présence des déshydratants. *Soc. chim.*, XXXIX, 72.

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I

ACIDES $C^{22}H^{14}O^{8}$.

I. — Acide phényldioxyvalérianique.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{8} = C^{10}H^{5}(C^{12}H^{5})(H^{2}O^{2})^{2}(O^{4})$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH(OH).CH(OH).CH^{2}.CO^{2}H$.

Ses sels prennent naissance lorsqu'on traite par les bases fortes le phényloxyvalérolactone, $C^{22}H^{12}O^{6}$:

$$C^{22}H^{12}O^{6} + H^{2}O^{2} = C^{22}H^{14}O^{8}.$$

L'acide libre est cristallin, très peu stable, se dédoublant avec la plus grande facilité en eau et en anhydride (E. Mayer).

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{11}BaO^{8}$, est soluble dans l'eau; il se dépose par le refroidissement en lamelles brillantes.

Le *sel de calcium* est également cristallin.

Le *sel d'argent* cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles brillantes.

Phényloxyvalérolactone.

Équiv .. $C^{22}H^{12}O^{6}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{3} = C^{6}H^{5}.CH(OH).CH.CH^{2}CH^{2}$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad$ O——CO.

Cet anhydride a été obtenu par Ern. Mayer en oxydant par le permanganate de potassium, en solution alcaline, l'acide hydrocinnaménylacrylique.

Il cristallise en petites tables hexagonales, fusibles à 60°,5. Il est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, la benzine et le chloroforme. Les bases fortes transforment cet oxylactone en phényldioxyvalérianates.

Meyer donne pour le représenter l'un des deux schémas suivants :

$C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH.CH(OH).CH^{2}$ (O——CO) ou $C^{6}H^{5}.CH(OH).CH.CH^{2}.CH^{2}$ (O——CO).

II. — Acide de Buri.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{3}(CH^{2})^{4}.CO^{2}H$.

Acide monobasique et diphénolique, dont on connaît seulement un dérivé, l'acide piperhydronique.

Acide piperhydronique.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^{4} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3}(CH^{2})^{4}.CO^{2}H$.

Cet acide, qui correspond au dibromure de l'acide hydropipérique, se prépare en traitant par l'amalgame de sodium l'acide β-hydropipérique ou son dérivé bromé; dans le premier cas, il faut souvent neutraliser l'alcalinité de la solution par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'alcool faible en tables minces, incolores, fusibles à 96 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{13}CaO^{8} + Aq$, est très peu soluble à froid. Il se dépose de sa solution bouillante en petits cristaux confus, hydratés. Il ne perd pas son eau de cristallisation à 100 degrés et se décompose vers 130 degrés (B.).

Acide dibromopiperhydronique.

Équiv... $C^{24}H^{12}Br^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{12}Br^{2}O^{4} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.(CHBr)^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

Lorsqu'on traite par le brome, même vers zéro, l'acide β-hydropipérique, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme un produit de substitution, l'acide *bromo-β-hydropipérique*, $C^{24}H^{11}BrO^{8}$, qui cristallise dans la benzine en aiguilles fusibles à 170-171 degrés (B.). Avec l'acide α, la réaction est différente : il y a fixation de brome et formation d'un produit d'addition, l'*acide dibromopiperhydronique* (Fittig et Mielck). On ajoute une molécule de brome à l'acide dissous dans le sulfure de carbone, et l'on fait cristalliser le produit dans la benzine (Weinstein).

Il se dépose dans l'éther en petits cristaux incolores, fusibles à 140 degrés (W.). Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans le sulfure de carbone, davantage à chaud, à peine dans l'alcool froid, assez facilement dans l'alcool bouillant; cette dernière solution ne laisse rien déposer par le refroidissement, et, si on l'évapore, il ne reste qu'un magma épais, sans doute un éther éthylique. Le carbonate sodique le dissout à froid sans altération; mais à chaud, la solution se trouble et l'on n'obtient pas de pipéronal à la distillation. Même résultat négatif avec la soude caustique : il y a formation de pipérate et de bromure de sodium. Avec l'amalgame de sodium, on reproduit simplement l'acide hydropipérique.

Acide tétrabromopiperhydronique.

Équiv... $C^{24}H^{10}Br^{4}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{10}Br^{4}O^{4} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3}.(CHBr)^{4}.CO^{2}H$.

Syn. — *Tétrabromure d'acide pipérique.*

On délaye l'acide pipérique dans le sulfure de carbone, on refroidit vers zéro, on ajoute alors lentement le brome en solution sulfocarbonique (Mielck et Fittig).

C'est une poudre granuliforme, fondant à 160-165 degrés, en se décomposant, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Avec la soude, il y a formation de bromure de sodium et de pipéronal.

III. — Acide de Lorenz.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH(C^{2}H^{5}).CO^{2}H$.

On ne connaît que le dérivé suivant, qui est un dérivé du pipéronal.

Acide méthylénodioxyvalérianique.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^{4} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH(C^{2}H^{5}).CO^{2}H$.

On traite par l'amalgame de sodium, en solution alcoolique, l'acide méthylénodioxyphénylangélique, $C^{24}H^{12}O^{8}$.

Liquide huileux, à réaction fortement acide (L.).

II

ACIDES $C^{24}H^{16}O^{8}$.

ACIDE DE WELLNER.

Équiv... $C^{24}H^{16}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{16}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH(OH).CH^{2}.CH(CO^{2}H).CH(OH).CH^{3}$.

Cet acide ne paraît pas susceptible d'exister à l'état libre. On l'obtient à l'état de sel sodique lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium une solution alcoolique étendue d'éther méthylbenzoylacétylacétique; on ajoute au liquide un excès de carbonate de potassium et on épuise par l'éther.

Il reste à l'évaporation une huile épaisse, jaunâtre, incristallisable, $C^{24}H^{14}O^{6}$, représentant l'oxylactone correspondant.

III

ACIDES $C^{30}H^{22}O^{8}$.

Acide hydrosantonique.

Atom... $C^{30}H^{22}O^{8}$.
Équiv... $C^{15}H^{22}O^{4}$.

Il a été préparé par Cannizzaro en traitant par l'amalgame de sodium une solution d'acide santonique; on ajoute de l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser dans l'éther le précipité.

Il est en cristaux trimétriques, incolores, fondant à 170 degrés, en se décomposant. Il est fort peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; la solution alcoolique dévie de $+4°,5$ pour le rayon jaune sur une longueur de 100 millimètres.

Il décompose à chaud les carbonates alcalins et donne des sels cristallisables.

Le *sel de potassium* a pour formule :

$$C^{30}H^{21}KO^{8}+2H^{2}O^{2}.$$

Le *sel de sodium*, $C^{30}H^{21}NaO^{8}+3H^{2}O^{2}$, donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, altérable à la lumière; à chaud, la solution argentique fournit de l'argent métallique. Si l'on continue l'ébullition, en neutralisant de temps en temps par un alcali et en ajoutant finalement un excès de réactif pour précipiter le sel non réduit, on obtient un acide que les acides minéraux précipitent, l'*acide métasantonique*, isomérique avec les acides santonique et phososantonique.

Les chlorures d'acétyle et de benzoyle réagissent sur l'acide hydrosantonique en donnant l'*acétylhydrosantonide*, $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{30}H^{20}O^{6})$, fusible à 204°,5 et le *benzoylhydrosantonide*, $C^{14}H^{4}O^{2}(C^{30}H^{20}O^{6})$, qui fond à 156-157 degrés. Ce sont des combinaisons cristallisables, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, non saponifiables par l'eau bouillante; le dérivé acétylé n'est même décomposé que difficilement par la potasse (C.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$.

Bari. — Acides hydropipérique et piperhydronique. *Soc. chim.*, XL, 136.
Cannizzaro. — Sur les acides santonique et hydrosantonique. *Soc. chim.*, XXVIII, 124.
Fittig et Mielck. — Action du brome sur l'acide hydropipérique. *Soc. chim.*, XXII, 396.
Lorenz. — Dérivés du pipéronal : acide méthylénodioxyphénylvalérianique. *Soc. chim.*, XXXVII, 73.
Meyer (Ern.). — Acide phényldioxyvalérique et phényloxyvaléractone. *Soc. chim.* [3], IX-X, 394.

CHAPITRE IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{8}$.

GÉNÉRALITÉS.

Les acides bibasiques qui ont cette formule, comme les acides phtaliques, méthylphtaliques, cumidiques, etc., ont déjà été décrits (p. 1228). A la même formule répondent des acides à fonction mixte, pouvant être phénoliques, aldéhydiques, acétoniques, suivant les corps dont ils dérivent, et jouant le rôle d'un acide monobasique.

1° Le corps possède-t-il deux fonctions phénoliques, c'est un acide-phénol, monobasique et diphénolique, non saturé. Tel est le cas de l'acide caféique, $C^{18}H^{8}O^{8}$:

$$C^{18}H^{8}O^{8} = C^{18}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}O^{4};$$

en atomes :

$$C^{9}H^{8}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{3}\ CH : CH.CO^{2}H.$$

Sous l'influence de l'amalgame de sodium, il fixe une molécule d'hydrogène et se transforme en acide hydrocaféique :

$$C^{18}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})O^{4} + H^{2} = C^{18}H^{6}(\underline{H^{2}O^{2}})O^{4};$$

en atomes :

$$C^{9}H^{10}O^{4} = (OH^{2})^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H.$$

2° L'acide peut être à la fois monobasique, phénolique et aldéhydique. Exemple : les acides aldéhydosalicyliques, $C^{16}H^{6}O^{6}$:

$$C^{16}H^{6}O^{8} = C^{16}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{2})O^{4};$$

en atomes :

$$C^{6}H^{6}O^{4} = OH.C^{6}H^{3}(CO^{2}H).CHO.$$

3° Il est monobasique, phénolique et acétonique, comme l'acide oxyphényloxylique, $C^{16}H^{6}O^{6}$:

$$C^{6}H^{6}O^{4} = OH.C^{6}H^{4}.CO.CO^{2}H.$$

Tous ces acides, qui sont triatomiques, prennent naissance :

1° En introduisant les éléments de l'anhydride carbonique dans un phénol diatomique non saturé, $C^{2n}H^{2n-8}O^4$;

2° En attaquant les dioxyaldéhydes $C^{2n}H^{2n-8}O^6$ par l'anhydride et le sel sodique d'un acide gras, $C^{2n}H^{2n}O^4$:

$$C^{16}H^8O^6 + C^4H^2O^2(C^4H^4O^4) = C^4H^4O^4 + C^{20}H^{10}O^8 ;$$

3° Lorsqu'on attaque par l'acide sulfurique un mélange de phénol diatomique et d'éther acétonique, $C^{2n}H^{2n-2}O^6$, par exemple l'oxyphénol et l'éther éthyldiacétique :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^2 + C^4H^4(C^8H^6O^6) = C^4H^4(H^2O^2) + C^{20}H^{10}O^8.$$

Il se forme alors un o-oxyacide, peu stable, qui passe à l'état d'anhydride en perdant de l'eau ;

4° En chauffant l'acide malique avec un phénol diatomique, en présence de l'acide sulfurique, ce qui fournit également un anhydride.

I

ACIDES $C^{16}H^6O^8$.

1

ACIDE O-OXYPHÉNYLGLYOXYLIQUE.

Équiv... $C^{16}H^6O^8$.
Atom... $C^8H^6O^4 = OH.C^6H^4.CO.CO^2H$.

On verse lentement dans de l'acide sulfurique étendu et refroidi vers zéro une solution d'isatine dans la soude diluée, additionnée de nitrite de sodium; on chauffe ensuite graduellement jusqu'à 60 degrés, ce qui provoque un dégagement d'azote et on épuise par l'éther. A l'évaporation, il reste une huile épaisse, qui finit par cristalliser avec le temps, et qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne (Baeyer et Fritsch).

Il est sous forme d'aiguilles concentriques, fusibles à 43-44 degrés. Il se combine avec la phénylhydrazine pour former une combinaison qui cristallise en aiguilles jaunes, ce qui établit son caractère acétonique. Traité par l'amalgame de sodium, il se convertit en acide oxyphénylglycollique.

II

ACIDES ALDÉHYDO-OXYBENZOIQUES.

Équiv... $C^{16}H^6O^8 = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})(O^2)O^4$.
Atom... $C^8H^6O^4 = OH.C^6H^3(CO^2H).CHO$.

Traités par le chloroforme et la lessive de soude, les phénols fixent les éléments de l'oxyde de carbone et se transforment en dérivés aldéhydiques. Il en est de même des oxyacides $C^{2n}H^{2n-8}O^6$, qui sont des phénols, et qui se convertissent, dans les mêmes conditions, en acides-aldéhydes :

$$C^{14}H^6O^6 + C^2HCl^3 + 4NaHO^2 = 3NaCl + 3H^2O^2 + C^{16}H^5NaO^8.$$

Ces acides aldéhydiques sont solides, cristallisables; ils se combinent aux bisulfites alcalins et s'oxydent pour se transformer en acides, $C^{2n}H^{2n-10}O^{10}$, à la fois bibasiques et phénoliques. Ils se colorent avec le chlorure ferrique et se combinent à l'hydroxylamine.

Ils donnent des sels neutres, ainsi que des sels basiques qui ont une réaction alcaline; ils rougissent le tournesol. Les sels alcalins sont solubles et cristallisables; les solutions neutres sont incolores, avec une fluorescence verte, qui vire au jaune en présence d'une trace d'alcali (Tiemann et Reimer).

1° Acide (v-)m-aldéhydosalicylique.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{8} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{4} + H^{2}O$.

CO²H, 1, 2 OH, 3 CHO, 4, 5, 6

Fig. 288.

On fait bouillir au réfrigérant ascendant 30 grammes d'acide salicylique, dissous dans 100 centimètres cubes de soude à 1,35 de densité, avec 8 à 10 grammes de chloroforme; on ajoute de nouvelles quantités de soude et de chloroforme, 20 à 25 grammes en une demi-heure, de telle sorte qu'après quatre ou cinq heures de réaction, on ait dépensé en tout 150 centimètres cubes de soude et 45 grammes de chloroforme. Après refroidissement, on neutralise la solution rouge par l'acide chlorhydrique, afin de déposer des matières résineuses, qu'on sépare par filtration, puis on sursature par le même acide, ce qui fournit un précipité blanc, qu'on reprend par l'éther. La solution éthérée est concentrée et agitée avec une solution aqueuse de bisulfite de sodium : l'acide salicylique reste dans l'éther, tandis que l'acide aldéhydique passe dans le bisulfite; on le met en liberté par l'acide sulfurique. Il est accompagné de l'isomère suivant.

En remplaçant l'acide salicylique par l'acide p-oxybenzoïque, on n'obtient qu'un seul acide, l'acide o-aldéhydique. Il est accompagné d'aldéhyde p-oxybenzoïque, qu'on sépare par le même procédé.

Pour séparer l'un de l'autre les deux acides engendrés par l'acide salicylique, on dissout le mélange dans l'ammoniaque faible, on ajoute du sulfate de cuivre, puis de l'ammoniaque, de manière à ne redissoudre qu'une partie du précipité, et l'on fait bouillir le tout; l'acide (v-)m se précipite sous la forme d'un sel basique, tandis que l'isomère *para* reste dissous dans l'excès d'ammoniaque d'où on le précipite par l'acide chlorhydrique.

L'acide (v-)m-aldéhydosalicylique est en fines aiguilles, fusibles à 179 degrés; chauffé doucement, il se sublime; chauffé brusquement, il se décompose vers 220 degrés en dégageant du gaz carbonique et en répandant l'odeur de l'aldéhyde salicylique. Il est très peu soluble dans l'eau froide, car il exige 1500 à 1600 parties d'eau pour se dissoudre à 23-25 degrés; mais il se dissout dans 15 à 16 parties seulement à 100 degrés.

La solution aqueuse est colorée en rouge par le perchlorure de fer; la solution alcoolique est douée d'une faible fluorescence bleu violet.

Chauffé au rouge avec de la chaux, il perd de l'acide carbonique et fournit de l'aldéhyde salicylique :

$$C^{16}H^{6}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Fondu avec la potasse, il engendre de l'acide v-oxyisophtalique, $C^{16}H^{6}O^{10}$.

Les *sels de baryum* et *de calcium*, $C^{16}H^{4}BaO^{8}$ et $C^{16}H^{4}Ca^{2}O^{8}$, obtenus avec une solution ammoniacale de l'acide, sont des précipités basiques, incolores.

Le *sel de cuivre* est un précipité gélatineux, soluble dans un excès d'ammoniaque. Bouilli avec de l'eau, il laisse un précipité bleu clair, insoluble dans l'ammoniaque, caractère qui le distingue nettement de son isomère (T. et R.).

Lorsqu'on abandonne un mélange d'acide (v-)m-aldéhydosalicylique et de chlorhydrate d'hydroxylamine, en solution sodique, il se fait de l'o-aldoxime salicylique, $C^{16}H^{7}AzO^{8}$, corps assez soluble dans l'eau, qui cristallise en aiguilles fondant à 193 degrés (A. Fürth).

2° Acide (4-)m-aldéhydosalicylique.

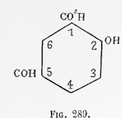


Fig. 289.

Il cristallise en longues et fines aiguilles, fusibles à 248-249 degrés. Il est encore moins soluble que le précédent, car il exige environ 2600 parties d'eau à 25 degrés et 145 à 150 parties à 100 degrés pour se dissoudre; il est insoluble dans le chloroforme, très soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant, ainsi que dans la soude, qui donne un soluté incolore, tandis que la dissolution aqueuse est colorée en rouge cerise par le perchlorure de fer.

Fondu avec la potasse, il se convertit en acide a-oxyisophtalique; chauffé avec de la chaux, au rouge sombre, il perd de l'acide carbonique et donne de l'aldéhyde p-oxybenzoïque.

Les *sels de baryum* et *de calcium*, obtenus avec la solution ammoniacale et les chlorures correspondants, sont constitués par des précipités basiques.

Le *sel de cuivre* est soluble dans l'ammoniaque et le soluté ne se trouble pas à l'ébullition.

La *combinaison bisulfitique* est très soluble dans l'eau.

Avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence de la soude, on obtient une aldoxime qui fond à 179 degrés, bien moins soluble dans l'eau bouillante que l'isomère ci-dessus.

3° Acide p-aldéhydo-m-oxybenzoïque.

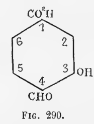


Fig. 290.

28 grammes d'acide m-oxybenzoïque dissous dans 150 centimètres cubes d'une lessive de soude à 30 pour 100 et chauffés avec 35 grammes de chloroforme, donnent un liquide jaune qui se fonce peu à peu; après cinq heures d'action, on chasse l'excès de chloroforme, on acidule par l'acide chlorhydrique et on laisse refroidir. Il se fait un précipité, qu'on recueille sur un filtre, on le reprend par l'éther, on agite avec une dissolution de bisulfite, ce qui laisse de côté l'acide m-oxybenzoïque non transformé. En décomposant à chaud le sel double par l'acide sulfurique étendu, il se dépose une poudre jaunâtre, cristalline; on la dissout dans de l'eau bouillante et on ajoute quelques gouttes d'acétate de plomb et d'ammoniaque pour isoler la matière jaune; on enlève l'excès de plomb par l'acide sulfurique, et, par concentration, l'acide-aldéhyde se dépose à l'état pur.

Il est en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau, même à chaud, facilement solubles dans l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse est colorée en violet par les persels de fer; une lessive de soude le colore fortement en jaune.

Vers 220 degrés, il commence à s'agglomérer, puis il fond à 234 degrés sous forme d'un liquide jaune foncé.

Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en acide oxytéréphtalique correspondant; il en est de même lorsqu'on l'oxyde avec ménagement par l'oxyde d'argent ou le permanganate. Chauffé graduellement avec de l'hydrate de calcium, son sel calcique ne donne pas d'aldéhyde salicylique : il ne se condense dans le récipient qu'un liquide qui est surtout formé de phénol.

Les *sels neutres de baryum* et *de calcium* sont très solubles dans l'eau.

Avec une solution ammoniacale, les chlorures de baryum et de calcium engendrent des sels basiques peu solubles; celui de baryum est grenu, l'autre est floconneux.

Le *sel d'argent*, préparé avec un sel neutre et le nitrate d'argent, est un précipité blanc, assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en cristaux par le refroidissement.

4° Acide (a-)o-aldéhydo-m-oxybenzoïque.

Fig. 291.

On a vu plus haut que dans la préparation de l'isomère précédent, on sépare ce dernier sur un filtre : il reste en solution l'acide m-oxybenzoïque non altéré, un peu d'isomère et l'acide (a-)o. On agite le mélange avec du bisulfite, qui laisse de côté le premier corps; on isole les deux autres en agitant avec de l'éther leur solution aqueuse; celui-ci, à l'évaporation, laisse un liquide sirupeux qui abandonne peu à peu l'isomère à l'état de cristaux; on finit par obtenir l'acide cherché, retenant toujours une petite quantité du précédent.

Il est sous forme d'un sirop incristallisable, très soluble dans l'eau; à la distillation, il ne fournit que des produits également incristallisables. Il est moins stable que les précédents, réduit rapidement la liqueur cupro-potassique. Il donne par fusion avec la potasse un acide oxyphtalique, probablement l'acide *méta*.

Les solubilités relatives des sels de baryum, de calcium, de cuivre et de plomb ne sont pas assez différentes pour servir de séparation avec l'acide précédent.

Le *sel d'argent*, qui est plus soluble que ses congénères, se prépare avec le sel neutre ammoniacal et le nitrate d'argent. Il est peu stable et l'eau chaude le décompose facilement.

5° Acide m-aldéhydo-p-oxybenzoïque.

Fig. 292.

Il se forme, en même temps que l'aldéhyde p-oxybenzoïque, lorsqu'on fait bouillir l'acide p-oxybenzoïque avec du chloroforme et une lessive de soude (T. et R.); il se prépare d'ailleurs comme l'acide (v-)m.

Il cristallise dans l'eau en prismes minces, fusibles à 243-244 degrés, subli-

mables en longues aiguilles. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans le chloroforme, davantage dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther ; la solution aqueuse est colorée en rouge brique par le perchlorure de fer, et en jaune par la soude.

Fondu avec la potasse, il donne l'acide (a-)oxyisophtalique.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^5CaO^8$, est peu soluble. Chauffé au rouge avec la chaux, il perd de l'acide carbonique et il reste de l'aldéhyde salicylique.

Le *sel bisulfitique* est très soluble dans l'eau.

La théorie fait prévoir l'existence d'autres acides aldéhydo-oxybenzoïques ; mais la méthode de synthèse de Tiemann, au moyen du chloroforme, n'est susceptible d'introduire le groupe aldéhydique que dans les positions *ortho* et *para* vis-à-vis du groupe phénolique.

II

ACIDES $C^{18}H^{8}O^{8}$.

I

ACIDE V-DIOXYCINNAMIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{8} = C^{18}H^{4}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{3}.CH:CH.CO^{2}H$.

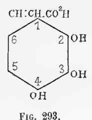


Fig. 293.

L'*anhydride* de cet acide, $C^{18}H^{6}O^{6}$, en atomes :

$$C^{9}H^{6}O^{6} = OH.C^{6}H^{3}.CH:CH.CO,$$

(O reliant $C^{6}H^{3}$ et CO)

est une oxycoumarine qui a été préparée synthétiquement par Bizzarri en chauffant des quantités équimoléculaires de pyrocatéchine et d'acide malique avec 2 parties d'acide sulfurique concentré. Lorsque l'action est terminée, on ajoute de l'eau glacée, on additionne le liquide aqueux de la moitié de son volume d'alcool absolu et d'eau de baryte en léger excès, on filtre, on élimine la baryte par l'acide carbonique et l'on évapore à sec au bain-marie. On reprend le résidu par l'alcool absolu, on décolore au noir animal, puis on le fait cristalliser dans l'alcool faible et dans l'acide acétique.

Il cristallise en aiguilles rougeâtres, fondant à 280-285 degrés en se décomposant. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, l'alcool, l'acide acétique; insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, les lessives alcalines. L'acide azotique le colore en rouge sang; sa solution aqueuse est colorée en vert par le chlorure ferrique.

II

ACIDE CAFÉIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{8} = C^{18}H^{4}(H^{2}O^{2})O^{4} + Aq.$

Atom... $C^{9}H^{8}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{3}.CH : CH.CO^{2}H + {}^{1}/_{2}\, H^{2}O.$

CH:CH.CO²H
1, 2, 3, 4, 5, 6
3 OH
4 OH

Fig. 294.

Syn. — *Acide dioxycinnamique.*

Pfaff a admis dans le café l'existence de deux acides, les acides cafétannique et caféique. Rochleder n'a pu retrouver ce dernier, qui a été obtenu en 1869 par Hlasiwetz en faisant réagir la potasse caustique sur l'acide cafétannique. La synthèse de l'acide caféique ou mieux de son dérivé diacétylé a été effectuée par Tiemann et Nagajosi-Nagaï. Cet acide d'ailleurs prend naissance lorsqu'on traite par la potasse non seulement l'acide cafétannique, mais encore le dérivé acétylé.

Pour le préparer, on fait bouillir 1 partie d'acide cafétannique avec 5 parties de lessive de potasse, d'une densité de 1,25; après trois quarts d'heure, on sursature immédiatement par l'acide sulfurique étendu : il se sépare par le refroidissement une masse cristalline abondante. On exprime les cristaux et l'on épuise l'eau mère avec de l'éther, ce qui en fournit encore une certaine quantité. On purifie le tout en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante, en présence d'un peu de noir animal.

Lorsqu'on prolonge pendant trop longtemps l'action de la potasse fondante sur l'acide cafétannique, on obtient finalement de l'acide protocatéchique, l'acide caféique étant un produit intermédiaire (H.).

L'acide caféique est en cristaux jaune paille, qui appartiennent au prisme rhomboïdal oblique; l'eau l'abandonne en lamelles, l'alcool en croûtes mamelonnées. La solution aqueuse est colorée en vert bouteille intense, même très étendue, par le perchlorure de fer, couleur qui vire au rouge et au violet en présence de la soude; elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais les solutions argentiques sous l'influence de la chaleur. L'acide sulfurique dissout l'acide caféique avec une couleur jaune qui devient rouge brun à chaud, tandis que l'acide nitrique fournit de l'acide oxalique. Une solution alcaline, mais non ammoniacale, brunit à l'air.

Séché à l'air, il retient un équivalant d'eau. A la distillation sèche, il fournit de la pyrocatéchine, $C^{12}H^{6}O^{4}$. Fondu avec la potasse caustique, il se dédouble nettement en acide acétique et en acide protocatéchique, $C^{14}H^{6}O^{8}$:

$$C^{18}H^{8}O^{8} + 2\,KHO^{2} = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{14}H^{5}KO^{8} + H^{2}.$$

Enfin, traité par l'amalgame de sodium, il se transforme en acide hydrocaféique, $C^{18}H^{10}O^{8}$. C'est donc, comme ce dernier, un acide monobasique et diphénolique, appartenant à la série cinnamique (Hlasiwetz) et présentant avec l'acide coumarique et l'acide cinnamique des relations de formule analogues à celles qui existent entre les acides protocatéchique, oxybenzoïque et benzoïque :

Acide cinnamique...	$C^{18}H^{8}O^{4}$.	Acide benzoïque........	$C^{14}H^{6}O^{4}$.
— coumarique...	$C^{18}H^{8}O^{6}$.	— oxybenzoïque.....	$C^{14}H^{6}O^{6}$.
— caféique......	$C^{18}H^{8}O^{8}$.	— protocatéchique...	$C^{14}H^{6}O^{8}$.

L'acide caféique est un corps très acide qui décompose les carbonates alcalins avec facilité. Avec l'acétate de plomb, sa solution aqueuse donne un précipité jaune citron ; avec le nitrate mercureux, un précipité jaune qui devient verdâtre ; elle n'est pas troublée par le chlorure mercurique et par le sulfate de cuivre.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{7}CaO^{8} + 3\,Aq$, est en cristaux groupés, mamelonnés.

Le *sel de strontium*, $C^{18}H^{7}SrO^{8} + 2\,H^{2}O^{2}$, se dépose sous forme de croûtes cristallines, jaunâtres.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{7}BaO^{8} + 2\,H^{2}O^{2}$, est en cristaux mamelonnés.

Lorsqu'on chauffe sa solution concentrée avec de l'eau de baryte, il se précipite des lamelles jaunâtres, peu solubles, représentant un sel basique qui répond à la formule

$$C^{18}H^{5}Ba^{3}O^{8} + 9\,Aq.$$

Le *sel de plomb basique*, $C^{18}H^{5}Pb^{3}O^{8} + H^{2}O^{2}$, est un précipité amorphe, pulvérulent, jaune citron. Il se prépare avec l'acide libre et l'acétate de plomb (H.).

Le *caféate de caféine*, $C^{18}H^{8}O^{8}.C^{16}H^{10}Az^{4}O^{4} + 2H^{2}O^{2}$, se dépose en aiguilles fines, groupées en aigrettes, lorsqu'on laisse refroidir une solution bouillante de caféine et d'acide caféique en proportions équimoléculaires (H.).

Acide férulique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{18}H^{4}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})(\underline{H^{2}O^{2}})O^{4}$.

Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}(OH).C^{2}H^{2}.CO^{2}H$.

$C^{2}H^{2}.CO^{2}H$ (1) — $O(CH^{2})$ (3) — OH (4)

Fig. 295.

Syn. — *Acide méthylcaféique.* — *Acide m-méthoxycaféique.*

Il a été découvert en 1866 par Barth et Hlasiwetz dans la gomme-résine du *Ferula Narthex* (Asa fœtida).

On précipite une solution alcoolique de ce produit par une solution alcoolique d'acétate de plomb; on comprime le précipité, on le dessèche et on le lave à l'alcool; on le délaye ensuite dans l'eau et on le décompose à chaud par de l'acide sulfurique étendu. La solution concentrée fournit des cristaux qu'on purifie dans l'alcool, puis dans l'eau.

Il cristallise en aiguilles incolores, irisées, friables, appartenant au prisme droit rhomboïdal (B. et H.), fondant à 168-169 degrés (Tiemann). Il est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dnns l'eau bouillante; il se dissout aisément dans l'alcool froid, plus difficilement dans l'éther. La solution aqueuse donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune, floconneux; avec le perchlorure de fer, un précipité jaune brun foncé; elle ne réduit pas à froid la liqueur cupro-potassique, même en présence de la potasse. Une solution ammoniacale donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune, qui brunit rapidement à la lumière (B. et H.).

D'après Tiemann et Nagaï, une solution ammoniacale neutre d'acide férulique donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui noircit à l'ébullition; avec l'acétate de plomb, un précipité jaunâtre, soluble dans l'acide acétique. La solution aqueuse fournit un précipité jaune rougeâtre avec les persels de fer; à l'ébullition, elle réduit la liqueur de Fehling et les sels d'argent.

L'acide férulique est dissous par l'acide sulfurique concentré et la solution jaune présente une fluorescence verte, qui disparaît par une affusion d'eau (B. et H.).

Fondu avec la potasse caustique, il donne surtout de l'acide protocatéchique, accompagné d'acides carbonique, acétique et oxalique :

$$C^{20}H^{10}O^8 + 4O^2 = C^2O^4 + C^4H^4O^4 + C^{14}H^6O^8.$$

L'amalgame de sodium le transforme en acide hydroférulique.

L'acide férulique est à la fois un acide monobasique, un éther et un phénol. Il donne en effet des sels primaires en tant qu'acide monobasique, et des sels secondaires ou basiques, lorsqu'il fonctionne à la fois comme acide et comme phénol.

Les *sels alcalins* et *alcalino-terreux* sont solubles dans l'eau; les premiers fournissent des solutions jaunes.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^8K^2O^8$ (à 10 degrés), est cristallin, jaune paille, beaucoup plus soluble dans l'eau que dans l'alcool.

Le *sel d'ammonium* a pour formule :

$$C^{20}H^9(AzH^4)O^8 + H^2O^2.$$

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^9AgO^8$, est un précipité jaune citron.

Acide acétoférulique.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{10} = C^4H^2O^2(C^{20}H^{10}O^8)$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^5 = C^2H^3O^2.C^6H^3(OCH^3).C^2H^2.CO^2H$.

Obtenu par Tiemann et Nagaï en faisant bouillir pendant cinq à six heures l'acétovanilline avec son poids d'acétate de sodium et trois fois son poids d'an-

hydride acétique. En ajoutant de l'eau et en faisant bouillir quelques instants, il se sépare un liquide huileux, qui se concrète par le refroidissement et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Il est en aiguilles fines, fusibles à 196-197 degrés, fort peu solubles dans l'eau.

Lorsqu'on fait bouillir sa solution alcaline sodique et qu'on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique, la solution devient laiteuse et il se dépose un amas de petites aiguilles; c'est de l'acide férulique identique avec celui qui a été extrait de l'asa fœtida par Barth et Hlasiwetz; en effet, l'acide acétoférulique, préparé avec ce dernier, est identique avec celui qui vient d'être décrit : l'un et l'autre fournissent de l'acétovanilline et de l'acide acétovanillique lorsqu'on les oxyde avec le permanganate de potassium. D'ailleurs, lorsqu'on fait réagir l'anhydride acétique sur la vanilline sodée, on obtient un composé analogue à la coumarine, la vanillo-coumarine. Ce composé, chauffé avec la potasse, se transforme en acide férulique, ce dernier étant à la fois de l'acide cinnamique hydroxylé et méthoxylé (Tiemann). Cette synthèse confirme les relations autrefois établies par Erlenmeyer entre les acides cinnamique, férulique et eugénique.

Acide isoférulique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{18}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}(OH).CH : CH.CO^{2}H$.

FIG. 296.

SYN. — *P-méthoxycaféique.* — *Acide hespérétinique.*

Préparé par Tiemann et Nagaï en chauffant l'acide caféique vers 120 degrés avec deux molécules d'éther méthyliodhydrique et deux molécules de potasse, en présence de l'esprit de bois. Après la réaction, on chasse ce dernier, on reprend le résidu par l'éther et l'on agite le soluté avec de la potasse diluée qui s'empare de l'acide isoférulique, l'éther diméthyl-caféique restant dans le premier dissolvant.

Ed. Hoffmann a obtenu le même corps en chauffant l'hespéridine avec une lessive de potasse; il se forme en même temps de la phloroglucine :

$$C^{32}H^{14}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{10}O^{8} + C^{12}H^{6}O^{6}.$$

On étend le soluté avec de l'eau, on précipite par l'acide chlorhydrique.

Le précipité jaunâtre est cristallin; on purifie en passant par le sel calcique, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique.

L'acide isoférulique cristallise en aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 225 degrés (H.), à 228 degrés (T. et W.). Il est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans l'eau froide, la benzine et le chloroforme, assez soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Ses solutés ne se colorent pas sous l'influence du chlorure ferrique.

Chauffé graduellement, il fond, se sublime en partie et répand une odeur agréable de vanille. Fondu avec la potasse caustique, il engendre de l'acide protocatéchique, $C^{14}H^6O^8$.

L'amalgame de sodium le change en acide hydroférulique, $C^{20}H^{12}O^8$.

C'est à la fois un éther, un phénol monoatomique et un acide monobasique incomplet. Comme tel, il peut engendrer des sels neutres et des sels basiques.

Les sels alcalins sont incolores, alors que ceux de l'acide férulique sont jaunes.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^9CaO^8 + H^2O^2$, est en aiguilles peu solubles.

Le *sel de baryum* est en cubes compacts, également peu solubles.

Les *sels de zinc* et *de cuivre* sont cristallisés, tandis que celui de plomb est amorphe.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^9AgO^8$, est une poudre amorphe.

Acide méthylisoférulique.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^8 = C^{18}H^4(C^2H^4O^2)^2O^4$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^4 = (CH^3O)^2.C^6H^3.C^2H^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide diméthylcaféique. — Acide méthylhespéritinique. — Acide méthylférulique.*

Il résulte de la méthylation complète des acides caféique, férulique et isoférulique.

1° Tiemann et Nagaï chauffent à 120 degrés une molécule d'acide caféique avec trois molécules de potasse caustique et deux molécules d'éther méthyliodhydrique;

2° Une molécule d'acide férulique avec deux molécules de potasse et autant d'éther méthyliodhydrique.

3° On saponifie le méthylhespérétinate de méthyle (Tiemann et Will).

Les trois acides obtenus sont identiques, ce qui prouve que les acides férulique et isoférulique sont des acides méthylcaféiques.

L'acide diméthylcaféique se dépose dans l'eau bouillante, par le refroidissement, en aiguilles nacrées, fusibles à 180-181 degrés; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Le *sel ammoniacal* est très soluble dans l'eau.

Le *sel plombique* est un précipité blanc, difficilement soluble dans l'acide acétique.

Le *sel cuivrique* est un précipité vert clair. Il se dissout dans l'ammoniaque avec une coloration bleue.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui ne noircit pas à l'ébullition.

Acide méthylénocaféique.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{4} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3}.CH:CH.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide méthylène-dioxyphénylacrylique.*

L'acide cinnamique a été préparé synthétiquement en faisant réagir sur l'aldéhyde benzoïque un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium. On obtient l'acide méthylénocaféique en remplaçant dans cette réaction l'aldéhyde par le pipéronal (Lorenz).

A cet effet, on maintient à l'ébullition, pendant six heures, 5 parties de pipéronal, 6 parties d'anhydride acétique et 3 parties d'acétate sodique.

Par le refroidissement, le mélange se prend en une masse brune, qu'on traite par l'eau chaude, ce qui fournit une liqueur trouble qu'on épuise à plusieurs reprises par l'éther. La solution éthérée, agitée avec une solution de carbonate sodique, cède à cette dernière un acide qui se précipite en flocons blancs par l'acide chlorhydrique. On le purifie par cristallisation dans un mélange formé de 3 parties d'eau et de 1 partie d'alcool.

Il est en cristaux microscopiques, fusibles à 232 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau.

Les *sels de calcium, de zinc* et *de plomb* sont des précipités cristallins.
Le *sel d'argent* est un précipité blanc, caséeux (L.).

III

ACIDE OMBELLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{8} = C^{18}H^{4}(H^{2}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{3}.CH:CH.CO^{2}H$.

$C^{2}H^{2}CO^{2}H$ (1), OH (2), OH (4)

Fig. 297.

Syn. — *Acide (a)-m-dioxycinnamique.* — *Acide ombelliféronique.*

Il a été préparé par Tiemann et Reimer au moyen de son anhydride, l'ombelliférone, $C^{18}H^{6}O^{6}$.

La potasse dissout à froid cet anhydride et les acides précipitent ce dernier sans altération, mais il y a hydratation vers 60-70 degrés.

On chauffe à 70 degrés 3 parties d'anhydride avec 100 parties d'eau contenant 5 pour 100 de potasse caustique. Après quinze à vingt minutes, alors que le soluté ne précipite plus par de l'acide chlorhydrique, on acidule, on filtre et on concentre à moitié. L'acide organique se dépose à l'état pulvérulent par le refroidissement (Posen).

Tiemann et Reimer appellent ce corps *acide ombellique*, bien que ce nom ait déjà été donné par Hlasiwetz et Grabowski à un produit d'hydrogénation de l'ombelliférone; mais ce dernier est en réalité un mélange de l'acide ombellique et d'un autre plus hydrogéné, l'acide hydro-ombellique, qui est un acide dioxyphénylpropionique.

L'acide ombellique cristallise difficilement dans l'eau et dans l'alcool; cependant Tiemann et Reimer l'ont obtenu en cristaux durs, plus solubles et plus difficilement fusibles que ceux du générateur. Pour Posen, c'est une poudre jaune, qui brunit à 240 degrés et se décompose complètement vers 260 degrés, soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude, insoluble dans l'éther, la ligroïne, le chloroforme.

Il est peu stable, car sa solution aqueuse se résinifie déjà à l'ébullition; elle réduit à chaud la solution d'argent ammoniacale, avec dépôt métallique, donne avec le chlorure ferrique un précipité brun, pulvérulent; avec l'eau de brome, un précipité jaune.

Les *sels alcalins* et *alcalino-terreux* sont solubles dans l'eau.

Les *sels de plomb* et *de cuivre* sont insolubles (P.).

Lorsqu'on saponifie l'acéto-ombelliférone par la potasse concentrée, il se forme de l'acide ombellique; mais, si on emploie la potasse étendue et si on chauffe à 50 degrés, on n'obtient que de l'ombelliférone.

OMBELLIFÉRONE.

Équiv... $C^{18}H^{6}O^{6}$.

Atom... $C^{9}H^{6}O^{3} = OH.C^{6}H^{3}\left\langle\begin{array}{l}O—CO\\CH:CH.\end{array}\right.$

CH:CH.CO

O

1 2 3 4 5 6

OH

FIG. 298.

Historique.

En chauffant entre deux verres de montre la daphnine, principe cristallisable du *Daphne mezereum*, Zwenger a obtenu un sublimé cristallin qu'il a désigné

sous le nom d'ombelliférone. La même année, en 1859, Sommer a reconnu que, sauf la gomme-ammoniaque, les gommes-résines des ombellifères, le galbanum, l'asa fœtida, l'opoponax, le sagapénum, fournissent le même produit à la distillation sèche. Il en est de même lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 100 degrés, en tubes scellés, une solution alcoolique de résine de galbanum, saturée d'acide chlorhydrique (Mössmer).

Zwenger a considéré l'ombelliférone comme un isomère du quinon, $C^{12}H^4O^4$; Grabowski et Hlasiwetz ont proposé les premiers la formule actuelle. La synthèse de ce corps a été faite par Tiemann, Lewy et Reimer en faisant bouillir un mélange à parties égales de β-résorcylaldéhyde, d'anhydride acétique et d'acétate de sodium; on obtient ainsi un dérivé acétylé que la potasse étendue saponifie aisément.

On arrive au même résultat lorsqu'on chauffe de l'acide malique et de la résorcine avec de l'acide sulfurique (Pechmann):

$$C^8H^6O^{10} + C^{12}H^4(H^2O^2)^2 = 2H^2O^2 + C^2H^2O^4 + C^{18}H^6O^6.$$

Préparation. — Propriétés.

Lorsqu'on distille à sec, à une température aussi élevée que possible, l'extrait alcoolique de galbanum, on recueille un liquide huileux, bleu verdâtre, qui laisse déposer peu à peu des cristaux d'ombelliférone. On les isole à la trompe ou on fait bouillir l'huile avec de l'eau, qui s'empare de l'anhydride et l'abandonne par le refroidisssement. Une nouvelle cristallisation suffit pour avoir un produit pur (Hlasiwetz et Grabowski).

Pechmann fait un mélange intime, équimoléculaire, de résorcine et d'acide malique avec le double de son poids d'acide sulfurique. On le chauffe rapidement jusqu'à formation d'écume, et on l'abandonne à lui-même; après refroidissement, on verse le tout dans cinq fois son poids d'eau glacée, ce qui donne une masse cristalline rougeâtre, qu'on reprend à chaud par de l'eau additionnée de noir animal; on purifie le produit en le faisant cristalliser dans l'alcool étendu.

L'ombelliférone cristallise en fines aiguilles, fusibles à 223-224 degrés (T. et R.), à 225 degrés (P.). Elle est fort peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 100 parties d'eau bouillante, beaucoup plus soluble dans l'alcool que dans l'éther; l'acide sulfurique la dissout sans décomposition et le soluté, qui présente une fluorescence bleue, dégage à chaud une odeur de coumarine.

Elle est très soluble dans les alcalis; les lessives étendues ont une belle fluorescence bleue, qui disparaît par la chaleur; les solutions concentrées sont orangées; elles réduisent les sels d'argent à l'ébullition, ainsi que les sels d'or, mais non la liqueur de Fehling.

Traitée par l'amalgame de sodium, l'ombelliférone se transforme en acide hydro-ombellique :

$$C^{18}H^6O^6 + H^2 + H^2O^2 = C^{18}H^{10}O^8.$$

Par fusion avec la potasse caustique, elle engendre de l'acide résorcylique, puis de la résorcine :

$$C^{18}H^{6}O^{6} + 5O^{2} = 2C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{8}.$$

ACIDES DIMÉTHYLOMBELLIQUES.

1° *Acide α.*

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{8} = C^{18}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{4} = (OCH^{3})^{2}.C^{6}H^{3}.C^{2}H^{2}.CO^{2}H$.

On fait réagir à froid, pendant une quinzaine d'heures, en vases scellés, après avoir agité fortement, 4 grammes de potasse caustique dans 50 centimètres cubes d'alcool méthylique avec 5 grammes de méthylombelliférone et 10 grammes d'éther méthyliodhydrique. On évapore au bain-marie presque complètement, et on ajoute, après refroidissement, de l'acide chlorhydrique en excès. Il se sépare une masse huileuse, qu'on traite par un soluté de bicarbonate sodique, tant qu'il se dégage du gaz carbonique. Après filtration et addition d'acide chlorhydrique, il reste une masse gommeuse, qui ne tarde pas à se solidifier. On la broie avec de la soude étendue, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on lave le précipité avec un peu d'alcool, puis on le fait cristalliser dans l'alcool (Will, Beck).

Il cristallise en aiguilles, fusibles à 138 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine; il est insoluble dans la ligroïne, assez soluble dans l'eau bouillante.

Oxydé par le permanganate de potassium, il donne successivement de l'aldéhyde, puis de l'acide diméthyl-β-résorcylique, $C^{18}H^{10}O^{6}$. L'amalgame de sodium le transforme en acide diméthoxylphénylpropionique.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^{11}CaO^{8} + H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^{11}BaO^{8} + H^{2}O^{2}$, présente les mêmes caractères; il est en aiguilles groupées concentriquement.

On le prépare en faisant bouillir l'acide avec de l'eau et du carbonate de baryum, on concentre et on précipite par l'alcool.

2° *Acide β.*

Il se forme lorsqu'on fait bouillir l'isomère α avec de l'eau, ou même avec de l'acide chlorhydrique étendu.

Tiemann et Will saponifient l'éther méthylique correspondant par la potasse alcoolique.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles brillantes, fusibles à 184 degrés. Il est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool,

l'éther, la benzine, le chloroforme. On peut le sublimer sans décomposition lorsqu'on le chauffe avec précaution.

Il se comporte comme son isomère vis-à-vis des oxydants et de l'amalgame de sodium.

Bien que cette isomérie soit difficile à expliquer, on sait qu'il existe des cas analogues; Perkin a démontré, par exemple, que la coumarine fournit deux acides méthyl-o-coumariques.

ACIDES DIÉTHYLOMBELLIQUES.

Équiv... $C^{26}H^{16}O^{8} = C^{18}H^{4}(C^{4}H^{6}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom ... $C^{13}H^{16}O^{4} = (C^{2}H^{5}O)^{2}.C^{6}H^{3}.C^{2}H^{2}.CO^{2}H$.

1° *Acide α.*

Il se prépare comme l'acide α-diméthylé, avec 5 grammes d'éthylombelliférone, 4 grammes d'hydrate de potassium et 10 grammes d'éther iodhydrique. La réaction se fait à froid. On peut aussi chauffer à 100 degrés, en tubes scellés, une molécule d'éthylombelliférone avec une molécule de sodium dissous dans l'alcool absolu et une molécule d'iodure d'éthyle. On purifie le produit par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu.

Il est en lamelles brillantes, jaunâtres, fusibles à 106°,5, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, fort peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante.

2° *Acide β.*

On chauffe en tubes scellés, pendant six heures, à 150 degrés, 2gr,5 de sodium, dissous dans l'alcool absolu, avec 10 grammes d'éthylombelliférone et 9 grammes d'iodure d'éthyle. On ajoute de l'eau, on chasse l'alcool, on filtre et on acidule avec de l'acide chlorhydrique; il se précipite une masse brune, qu'on purifie en passant par le sel de baryum.

L'acide β cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles vers 200 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool que son isomère, très soluble dans l'éther. Il se dissout sans altération notable dans l'acide sulfurique, qu'il colore en jaune.

L'acide α fondu et maintenu pendant quelque temps à l'ébullition se transforme en acide β; mais cette transformation est moins facile que pour les dérivés méthylés correspondants.

ACÉTO-OMBELLIFÉRONE.

Équiv... $C^{22}H^{8}O^{8} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{18}H^{6}O^{6})$.
Atom... $C^{11}H^{8}O^{4} = C^{2}H^{3}O^{2}.C^{6}H^{3}.C^{3}H^{2}O^{2}$.

Syn. — *Acétoxycoumarine.*

Elle prend naissance lorsqu'on chauffe l'ombelliférone avec du chlorure acétique ou de l'anhydride acétique (Hlasiwetz, Tiemann). On peut aussi faire

bouillir pendant quatre ou cinq heures, au réfrigérant ascendant, la résorcylaldéhyde avec son poids de carbonate de soude et 4 à 5 parties d'anhydride acétique. Par le refroidissement, il se dépose une masse brune; on la traite par l'eau et le carbonate sodique, on neutralise par l'acide acétique, et l'on épuise la masse résineuse par l'eau bouillante : la solution aqueuse laisse déposer des cristaux jaunâtres par le refroidissement.

La réaction qui donne naissance à ce dérivé est analogue à celle que subit l'aldéhyde salicylique dans les mêmes conditions : il se forme d'abord un dérivé diacétoxylé de l'acide cinnamique, lequel, en perdant une molécule d'acide acétique, se transforme en coumarine acétoxylée.

L'acétoxycoumarine est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther; la solution aqueuse, qui possède une fluorescence bleue, n'est pas colorée par le chlorure ferrique.

Elle est volatile sans décomposition, inattaquable à froid par les alcalis.

Chauffée doucement avec une solution étendue de potasse, elle perd son résidu acétique et reproduit son générateur (Tiemann, Lewy); avec une solution concentrée, il se fait de l'acide acétique et un peu d'acide ombelliféronique, accompagnés d'une matière résineuse (Posen).

Bromo-ombelliférone.

Équiv... $C^{18}H^5BrO^6$.
Atom... $C^9H^5BrO^3$.

Le dérivé méthylé correspondant, $C^{18}H^3Br(C^2H^4O^2)O^4$, en atomes :

$$C^{10}H^7BrO^3 = CH^3O.C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} CH : CBr \\ \quad\quad\;\; | \\ O^2 — CO, \end{array} \right.$$

a été préparé par Will et Beck en dissolvant 5 grammes de méthylombelliférone dans 1 litre de sulfure de carbone et en ajoutant 5 grammes de brome en solution sulfocarbonique. Après douze heures, on évapore, on reprend par l'alcool bouillant et l'on décolore par le noir animal

La monobromométhylombelliférone cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 154-154°,5 ; elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther et dans l'alcool chaud; la solution alcoolique présente une fluorescence verte ; à chaud elle dégage une odeur qui rappelle celle de la coumarine. Une dissolution de potasse alcoolique la transforme en acide p-méthoxycoumarilique, $C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^6$, corps cristallisable, fusible à 195-196 degrés (W. et B.).

Dibromométhylombelliférone.

Équiv... $C^{20}H^6Br^2O^6 = C^{18}H^2Br^2(C^2H^4O^4)O^4$.

$$\text{Atom...} \quad C^{10}H^6Br^2O^3 = C^6H^2Br \left\langle \begin{array}{l} CH : CBr \\ \quad\quad\; | \\ O — CO. \end{array} \right.$$

On traite par un excès de brome la méthylombelliférone, dissoute dans l'acide acétique glacial.

Elle est en aiguilles jaunes, dont la quantité augmente par une addition d'alcool au produit de la réaction. Cristallisée dans l'alcool, elle est en aiguilles incolores, fusibles à 249-250 degrés.

Tribromo-ombelliférone.

Équiv... $C^{18}H^3Br^3O^6$.
Atom... $C^9H^3Br^3O^3 = OH.C^6Br^3.C^3H^2O^2$.

Obtenue par Posen en précipitant par l'eau de brome une solution aqueuse chaude d'ombelliférone.

Elle se dépose dans l'alcool étendu en petits cristaux incolores, fusibles à 194 degrés. Elle est insoluble dans l'eau, même à chaud, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; la solution alcoolique possède une fluorescence jaune vert. Elle est peu stable, car les alcalis l'attaquent dès la température ordinaire.

Trinitro-ombelliférone.

Équiv... $C^{18}H^3Az^3O^{18} = C^{18}H^3(AzO^4)^3O^6$.
Atom... $C^9H^3Az^3O^9 = OHC^6(AzO^2)^3.C^3H^2O^2$.

On introduit par petites portions l'ombelliférone dans un mélange refroidi, formé de 22 parties d'acide sulfurique fumant et de 15 parties d'acide azotique fumant; on précipite par l'eau, puis on fait cristalliser dans la benzine.

Ce dérivé trinitré cristallise en belles aiguilles jaunes, retenant une molécule de benzine, qui joue le rôle de l'eau de cristallisation et qu'il perd peu à peu dans un air sec.

Elle fond à 216 degrés; elle se dissout dans l'eau bouillante et dans l'alcool, ainsi que dans les alcalis qui la décomposent (Posen).

IV

ACIDE OXYCOUMARIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^8 = C^{18}H^4(\underline{H^2O^2})^2O^4$.
Atom... $C^9H^8O^4 = (OH)^2.C^6H^3.C^2H^2.CO^2H$.

Fig. 299.

Syn. — *Acide p-dioxycinnamique.* — *Acide m-oxycoumarique.*

L'anhydride correspondant a été obtenu par Pechmann et Welsh en chauffant à 150-160 degrés, au bain d'huile, un mélange de 12 grammes d'acide

malique et 10 grammes d'hydroquinon, fondus ensemble, avec 20 grammes d'acide sulfurique. Le produit de la réaction, précipité par l'eau, est repris par la soude diluée, précipité de nouveau par l'acide carbonique, puis purifié par cristallisation dans l'eau chaude, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique.

L'anhydride *m-oxycoumarique*, $C^{18}H^{6}O^{6}$,

Fig. 300.

cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 248-250 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique; l'acide sulfurique et les alcalis le dissolvent sans altération; pas de réaction avec le chlorure ferrique. C'est un isomère de l'ombelliférone. Il donne avec l'anhydride acétique un dérivé acétylé, fusible à 147 degrés, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme (P. et W.).

M-méthoxycoumarine.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{6}$.

Atom... $C^{10}H^{8}O^{3} = CH^{3}O.C^{6}H^{3} \langle {}^{CH:CH}_{O.CO}$

Fig. 301.

On fait bouillir 2 parties d'aldéhyde m-méthoxysalicylique avec 3 parties d'acétate de sodium et 5 parties d'anhydride acétique (Tiemann et Muller). Le produit de la réaction est épuisé par l'eau et agité avec de l'éther; la solution éthérée est successivement traitée par une solution de bisulfite de sodium, puis par une lessive faible de soude; on évapore l'éther et on fait cristalliser le résidu dans l'eau chaude.

Il cristallise en lamelles, fusibles à 130 degrés; il développe à chaud l'odeur de la coumarine. Il est à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, davantage dans l'alcool et dans l'éther.

Acide o-méthoxyl-m-oxycinnamique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^8$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^4 = CH^3O.C^6H^3(OH).C^2H^2.CO^2H$.

On fait bouillir un sel diazoté de l'acide (a)-m-amido-o-méthoxylcinnamique avec de l'eau (Schnell). Il cristallise dans l'eau en petits cristaux jaunes, fusibles à 179-180 degrés; il est à peine soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et la benzine.

Acide diméthyloxycoumarique.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^8 = C^{18}H^4(C^2H^4O^2)^2O^4$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^4 = (CH^3O)^2.C^6H^3.C^2H^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide diméthoxylcinnamique.*

Obtenu par Schnell en traitant par la potasse et l'iodure de méthyle l'acide méthoxylcinnamique.

Il cristallise dans l'eau en petits cristaux jaunes, fusibles à 143 degrés; la solution éthérée possède une fluorescence verte. Oxydé à froid par le permanganate, il engendre de l'éther méthylaldéhydogentisique (S.).

V

ACIDE BENZOLGLYCOLLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^8$.
Atom... $C^9H^8O^4 = C^6H^5.CO.CH(OH).CO^2H$.

Obtenu par Baeyer et Perkin en partant de l'éther nitrosobenzoylacétique. Pour préparer ce dernier, on dissout l'éther benzoylacétique dans une lessive étendue de soude, on ajoute de l'azotite de sodium en même temps; on acidifie avec de l'acide sulfurique faible, on rend le liquide alcalin, et on répète plusieurs fois la même opération. Cet éther, qui cristallise en aiguilles fusibles à 121-122 degrés, est décomposé lorsqu'on abandonne à elle-même sa solution sodique. Il se transforme en un acide qui est très soluble dans l'eau chaude et qui cristallise en petits prismes par le refroidissement (B. et P.). Il fond à 125 degrés (P.).

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^7AgO^8$, est un précipité blanc, pulvérulent.

VI

ACIDE P-PHÉNOXYL-α-OXYACRYLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^8 = C^6(\underline{H^2O^2})(C^{12}H^6O^2)O^4$.
Atom... $C^9H^8O^4 = OH.C^6H^4.CH : C(OH).CO^2H$.

On ne connaît qu'un dérivé qui a été préparé par Valentini, l'acide p-méthoxyl-α-phénoxylcinnamique, $C^{32}H^{14}O^8$, en atomes :

$$C^{16}H^{14}O^4 = CH^3O.C^6H^4.CH : C(OC^6H^5).CO^2H.$$

Il se forme, en même temps que l'acide p-méthoxylcinnamique, lorsqu'on fait bouillir pendant quelques heures 100 parties d'acide phénylglycollique sodé, $C^{16}H^7NaO^6$, avec 80 parties d'aldéhyde anisique et 300 parties d'anhydride acétique. On fait bouillir pendant une demi-heure avec de l'eau le produit de la réaction; on reprend par la soude, jusqu'à réaction neutre, on agite avec de l'éther et on précipite par l'acide chlorhydrique. En faisant bouillir le précipité avec de l'alcool étendu de 3 parties d'eau, l'acide méthoxylcinnamique reste dissous, tandis que le résidu, qui constitue l'acide méthoxyl-αphénoxylcinnamique, est purifié par cristallisation dans l'alcool absolu.

Ce corps cristallise en tablettes rectangulaires, fusibles à 200 degrés (V.).

VII

ACIDE OXYACÉTOPHÉNONE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^8$.
Atom... $C^9H^8O^4 = OH.CH^2.CO.C^6H^4.CO^2H$.

Le phénoxyméthylène-naphtyle, $C^{30}H^{10}O^6$, qui résulte de l'action de l'anhydride phtalique sur l'acier phtalylacétique, en présence d'un déshydratant, se dissout sans coloration dans les alcalis bouillants; en ajoutant à la solution de l'acide chlorhydrique, il se sépare peu à peu des aiguilles groupées, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. C'est un corps qui fond à 110-110°,5 en une masse sirupeuse incristallisable. Il résulte de la fixation d'une molécule d'eau, car il répond à la formule $C^{30}H^{12}O^8$ et constitue l'*acide phénoxyacétophénone-carbonique*, en atomes :

$$C^{15}H^{12}O^4 = C^6H^5O.CH^2.CO.C^6H^4.CO^2H.$$

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{11}AgO^8$, est un précipité blanc, floconneux.

VIII

ACIDE ACÉTOFURFUROLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{4} = CH^{3}.CO.C(CH.C^{4}H^{3}O).CO^{2}H$.

SYN. — *Acide furfurolacétacétique.*

L'éther éthylique correspondant, $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{8}O^{8})$, a été préparé par Claisen et Matthews en chauffant à 150 degrés, avec de l'anhydride acétique, un mélange de furfurol et d'éther acéto-acétique. Après distillation dans le vide, il cristallise en tables orthorhombiques, brillantes, fusibles à 62-62°,5, distillant à 188-189 degrés, sous une pression de 30 millimètres.

Il est peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, fort peu dans la ligroïne.

IX

ACIDE OXYHYDROCOUMARILIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{8} = C^{18}H^{6}(\underline{H^{2}O^{2}})O^{6}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{4} = OH.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH.CO^{2}H$ (O reliant $C^{6}H^{3}$ et CH).

FIG. 302.

Le dérivé méthylique, $C^{18}H^{6}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{6}$, en atomes :

$$C^{10}H^{10}O^{4} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH.CO^{2}H,$$

est l'*acide p-méthoxyhydrocoumarilique*.

Pour obtenir ce corps, on dissout l'acide p-méthoxycoumarilique, $C^{20}H^{8}O^{8}$, dans une solution étendue de carbonate sodique, on ajoute peu à peu un excès d'amalgame de sodium; on laisse le tout en contact pendant quinze à dix-huit heures; la liqueur filtrée, acidifiée par l'acide chlorhydrique, abandonne à l'éther un acide qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

Il est en prismes fusibles à 114 degrés, solubles dans les dissolvants usuels. Il peut être distillé dans un courant de vapeur d'eau (Beck et Will).

X

ACIDE DE WILL ET LEYMANN.

Équiv... $C^{18}H^6Br^2O^8$.
Atom... $C^9H^6Br^2O^4$.

SYN. — *Acide dibromo-oxytolylformique ou dibromo-oxaméthylaldéhyde-benzoïque.*

On dissout 1 partie de carmin α-oxybromé, $C^{20}H^6Br^2O^{10}$, dans un léger excès de soude caustique, on ajoute 1 partie de permanganate de potassium, et l'on chauffe au bain-marie; on concentre et on précipite la solution alcaline par l'acide chlorhydrique; on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool.

Il est en cristaux prismatiques, fusibles à 243-244 degrés. L'acide chlorhydrique et l'alcool méthylique le transforment en un éther, $C^{20}H^8Br^2O^8$, qui renferme encore un groupe phénolique, car il est soluble dans les alcalis et le soluté est précipitable par l'acide carbonique. En présence de la potasse et de l'iodure méthylique, on obtient au contraire un éther diméthylique, fusible à 161 degrés, insoluble dans les alcalis.

BIBLIOGRAPHIE

BAEYER et FRITSCH. — Acide o-oxyphénylglyoxylique. *Soc. chim.*, XLIV, 140.
BAEYER et PERKIN. — Acide benzoyglycollique. *Soc. chim.*, XLIII, 33.
BARTH et HLASIWETZ. — Action de la potasse sur les résines : acide férulique. *Soc. chim.*, VI, 337.
BECK et WILL. — Sur l'ombelliférone et ses dérivés. *Soc. chim.*, XLVII, 714.
BIZZARI. — Sur la formation des oxycoumarines. *Soc. chim.*, XLV, 684.
CLAISSEN et MATTHEWS. — Condensations de l'acéto-acétate d'éthyle sur les aldéhydes : acide aeétofurfurolacétique. *Soc. chim.*, XL, 473.
FÜRTH. — Acides nitrosés aromatiques. *Soc. chim.*, XLI, 514.
GABRIEL. — Produits de condensation de l'anhydride phtalique. *Soc. chim.*, XXXVI, 599.
HLASIWETZ. — Sur l'acide eaféique. *Soc. chim.*, IX, 122.
HOFFMANN. — Hespéridine et hespérétine. *Soc. chim.*, XXVI, 465.
LORENZ. — Acide méthylénocarbonique. *Soc. chim.*, XXXV, 264.
MÖSSMER. — Sur le galbanum; ombelliférone bibromée. *Rép. de chim. pure*, IV, 228 (1862).
PECHMANN. — Synthèse de la daphnétine. *Soc. chim.*, XLIII, 618.
PECHMANN et WELSH. — Produits de condensation de l'acide malique : dérivés pyridiques. *Soc. chim.*, XLIV, 492.
— Nouvelles coumarines. *Ibid.*, 618.
PERKIN (Jun.). — Acide benzoylglycollique. *Journ. of the chim. soc. Lond.*, XLVII, 245.
POSEN. — Recherches sur l'ombelliférone. *Soc. chim.*, XXXVII, 573.
SHNELL. — Aldéhyde nitrométhylsalicylique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XLIV, 287.
SOMMER. — Sur l'ombelliférone. *Jahresb. für Chem.*, 573 (1859). — *Journ. de chim. et pharm.*, XXXVIII, 237.
TIEMANN. — Synthèse de l'acide férulique. *Soc. chim.*, XXVI, 322.
TIEMANN et LANDSHOFF. — Dérivés de l'acide m-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXXIV, 282.
TIEMANN et LEWY. — Transformation de la résoreylaldéhyde en ombelliférone. *Soc. chim.*, XXX, 301.
TIEMANN et NAGAÏ. — Synthèse de l'acide caféique. *Soc. chim.*, XXXI, 80.

TIEMANN et REIMER. — Acides aldéhydo-oxybenzoïques et leur transformation en acides-phénols dicarboniques. *Soc. chim.*, XXX, 289.
— Ombelliférone et ses dérivés. *Ibid.*, XXXIII, 366.
TIEMANN et WILL. — Sur l'hespéridine et ses produits de décomposition. *Soc. chim.*, XXXVII, 75.
VALENTINI. — Acide phénoxyl-α-oxyacrylique. *Gazz. chim. ital.*, XIV, 147.
WILL. — Esculétine : acide diméthylombellique. *Soc. chim.*, XLII, 543.
ZWENGER. — Sur la daphnine : ombelliférone. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XC, 15. — *Journ. de chim. et pharm.* [3], XXXVIII, 237. — *Rép. de chim. pure*, IV, 79 (1861).

III

ACIDES $C^{20}H^{10}O^{8}$.

I

ACIDES FURFURALLÉVULIQUES.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4}$.

On connaît deux isomères qui répondent à cette formule, les acides β et δ, étudiés par Ludwig et Kehrer, Erdmann, Kehrer et Kleberg.

1° Acide β-furfurallévulique.

Équiv... $C^{10}H^{2}O^{2}(C^{10}H^{8}O^{6})$.
Atom... $C^{4}H^{3}O.CH:C(CO.CH^{3}).CH^{2}.CO^{2}H$.

Il se forme en solution acide : on chauffe, au réfrigérant ascendant, un mélange à molécules égales d'acide lévulique, de furfurol et d'acétate de sodium fondu :

$$C^{10}H^{4}O^{4} + C^{10}H^{8}O^{6} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{10}O^{8}.$$

Le produit de la réaction étant versé dans un grand excès d'eau, on neutralise exactement par la soude, on concentre fortement et on acidule avec l'acide chlorhydrique étendu : il se dépose des gouttelettes huileuses qui cristallisent peu à peu, et qu'on purifie par un lavage à la benzine et par une cristallisation dans l'alcool.

L'acide β fond à 153 degrés; il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration verte.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{9}CaO^{8} + H^{2}O^{2}$, est amorphe, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

L'*hydrazone* fond à 168 degrés (Kehrer et Kleberg).

Chauffé dans une cornue, l'acide β-furfurallévulique perd d'abord de l'eau et de l'acide carbonique, puis il passe un liquide qui, épuisé par l'éther après saturation alcaline, précipite par l'acide carbonique de l'acétoxycoumarone, corps qui fond à 190 degrés et cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles jaunes, colorables en jaune brun par l'acide sulfurique. Dans cette préparation, il se produit également l'acétone $C^{18}H^{10}O^{4}$, par simple élimination d'acide carbonique.

2° Acide δ-furfurallévulique.

Équiv... $C^{10}H^{2}O^{2}(C^{10}H^{8}O^{6})$.
Atom... $C^{4}H^{3}O.CH:CH.CO.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

L'aldéhyde pyromucique et l'acide lévulique, en solution sodique et hydroalcoolique, se combinent vers 60 degrés en donnant un acide δ, isomérique avec l'acide β.

Il est en gros cristaux, fusibles à 113 degrés (Ludwig et Kehrer).

Il se forme, en outre, un acide *βδ-difurfurallévulique*, $2C^{10}H^{2}O^{2}(C^{10}H^{8}O^{6})$, en atomes :

$$C^{15}H^{12}O^{5} = \begin{matrix} C^{4}H^{3}O.CH:CH.CO \\ C^{4}H^{3}O.CH \end{matrix} \Big\rangle C.CH^{2}.CO^{2}H,$$

qui fond à 148 degrés et qui donne avec l'acide sulfurique une coloration violette.

Le *sel de calcium* correspondant cristallise dans l'eau en aiguilles brillantes avec de l'eau de cristallisation.

Les acides furfurallévuliques sont facilement réduits par l'amalgame de sodium.

L'*acid β-furfuryllévulique*, $C^{20}H^{12}O^{8}$, fond à 100-101 degrés, tandis que l'acide δ fond à 98 degrés, et l'acide bisubstitué à 71-72 degrés (Kehrer et Kleberg).

II

ACIDE PHÉNYLKÉTO-OXYBUTYRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CO.CHOH.CO^{2}H$.

Lorsqu'on ajoute du brome dans une solution chloroformique d'acide phényloxycrotonique, et qu'on modère la réaction, en refroidissant, il se dépose à l'évaporation un sirop, que la ligroïne transforme en une masse cristalline, incolore; on la purifie par dissolution dans l'éther et précipitation par l'éther de pétrole. C'est un dérivé monobromé, $C^{20}H^{9}BrO^{6}$, qui n'est pas un produit d'addition, mais un produit de substitution, à réaction très acide, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme (E. Fischer et Stewart).

Traité à froid par un carbonate alcalin, il se transforme en acide phénylkéto-oxybutyrique, d'après l'équation suivante :

$$C^{20}H^{9}BrO^{6} + H^{2}O^{2} = HBr + C^{20}H^{10}O^{8}.$$

Pour isoler ce nouveau corps, on agite l'acide bromé avec vingt fois son poids d'eau contenant 10 pour 100 de carbonate sodique; après douze heures, on

acidifie avec de l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther; ce dernier abandonne à l'évaporation un liquide sirupeux, qu'on additionne d'éther de pétrole : il se dépose une masse cristalline, qu'on purifie dans l'eau chaude ou par précipitation répétée de la solution éthérée au moyen de l'éther de pétrole (F. et S.).

L'acide phénylkéto-oxybutyrique fond à 118 degrés et se décompose à une température plus élevée. Il est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il réduit à froid la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal, propriété en rapport avec sa nature aldéhydique; à chaud, les alcalis le colorent en jaune.

Le permanganate de potassium l'oxyde à froid avec production d'acide benzoïque.

La *combinaison hydrazinique* est un corps jaune, amorphe, insoluble dans l'eau.

L'*oxime*, $C^{20}H^{11}AzO^8$, est un corps cristallin, à réaction acide, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible à 125 degrés, ne réduisant pas la liqueur de Fehling.

III

ACIDE α-HOMOCAFÉIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^8 = C^{20}H^6(H^2O^2)^2O^4$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^4 = (OH^2)^2.C^6H^3.CH:C(CH^3).CO^2H$.

CH:C(CH³).CO²H — 1, 2, 3 OH, 4 OH, 5, 6

Fig. 303.

Lorenz a préparé son dérivé méthylénique, l'*acide méthylène-α-homocaféique* ou *acide méthylène-dioxyphényl-méthacrylique*, qu'on représente par le schéma suivant :

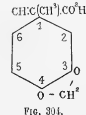


Fig. 304.

Il cristallise dans l'alcool faible en petits prismes incolores, fusibles à

192-194 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. On le prépare en substituant l'anhydride propionique à l'anhydride acétique dans la préparation de l'acide méthylénocaféique.

Le *sel de calcium* est cristallin.

Le *sel de zinc*, obtenu par précipitation, est assez soluble dans l'eau chaude. Il est amorphe, comme ceux de *plomb* et de *cuivre*.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui noircit dans l'eau bouillante.

Acide homoférulique.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^8 = C^{20}H^6(\underline{C^2H^4O^2})(\underline{H^2O^2})O^4$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^4 = CH^3O.C^6H^3(OH).CH : C(CH^3).CO^2H$.

CH:C(CH³).CO²H — 1, 2, 3 O(CH³), 4 OH, 5, 6

Fig. 305.

Acide-phénol-éther obtenu par Tiemann et Kraaz en faisant bouillir pendant quelques minutes avec une lessive étendue de soude l'acide propiohomoférulique :

$$C^{28}H^{16}O^{10} + H^2O^2 = C^6H^6O^4 + C^{22}H^{12}O^8.$$

En acidulant la solution alcaline, il se dépose des aiguilles, qu'on purifie en passant par le sel de baryum. Il se dépose dans l'eau bouillante en grandes tables rhombiques, fusibles à 167-168 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide et dans la ligroïne, peu soluble dans la benzine et le chloroforme, davantage dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique le colore en rouge, tandis que sa solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique une coloration brune qui disparaît à chaud.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{11}BaO^8$, cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau.

Le *sel ammoniacal* précipite les sels d'argent, de cuivre, de plomb et de zinc.

Le *sel de zinc* est un précipité formé de fines aiguilles blanches (T. et K.).

L'acide homoférulique distille en grande partie sans décomposition, vers 250-300 degrés, dans un courant de gaz carbonique; chauffé avec la chaux, il fournit un liquide huileux qui passe après rectification entre 258 et 262 degrés. Ce corps, qui a pour formule $C^{20}H^{12}O^4$, est l'iso-eugénol.

L'*iso-eugénol* se distingue de son isomère par son odeur, son point d'ébullition et sa densité, qui sont plus élevés que ceux de l'eugénol. Tandis que ce dernier, en solution alcoolique, est coloré en bleu foncé par le chlorure ferrique,

l'iso-eugénol donne une solution vert clair, que l'ammoniaque fait virer au violet.

Des différences analogues s'observent dans les deux dérivés de ces deux isomères. C'est ainsi que le benzoyleugénol de Cahours fond à 69-70 degrés, tandis que le benzoyl-iso-eugénol ne fond qu'à 159-160 degrés (T. et K.).

Acide méthylhomoférulique.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{8} = C^{20}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^{4} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{3}.CH : C(CH^{3}).CO^{2}H$.

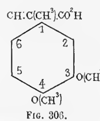


Fig. 306.

Obtenu par Tiemann et Kraaz en saponifiant le méthylhomoférulate de méthyle ou diméthylhomocaféate de méthyle.

Il se dépose dans l'eau bouillante en lamelles incolores, aiguës, fusibles à 140-141 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'alcool et dans l'éther.

Les *sels de zinc* et *de plomb* se déposent sous forme d'aiguilles feutrées.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{13}AgO^{8}$, est un précipité blanc, cristallisable dans l'eau bouillante.

Acide propiohomoférulique.

Équiv... $C^{28}H^{16}O^{10} = C^{6}H^{4}O^{2}(C^{22}H^{12}O^{8})$.
Atom... $C^{14}H^{16}O^{5} = CH^{3}O.C^{6}H^{5}(C^{3}H^{5}O^{2}).CH : C(CH^{3}).CO^{2}H$.

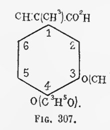


Fig. 307.

On fait bouillir 1 partie de vanilline avec 1 partie de propionate de sodium et 3 parties d'anhydride propionique. Une affusion d'eau précipite un liquide huileux, brun, qu'on fait bouillir avec de l'eau et qu'on reprend par l'éther ; après avoir enlevé l'excès de vanilline par le bisulfite sodique, on agite le soluté éthéré avec du carbonate de sodium.

L'acide propiohomoférulique cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles inco-

lores, qui fondent à 128-129 degrés. Il est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

La formation de cet acide mixte est un cas particulier de la synthèse de l'acide cinnamique et de ses homologues par l'aldéhyde benzoïque et l'anhydride acétique ou ses homologues, la vanilline étant de l'aldéhyde benzylique p-hydroxylée et m-méthoxylée. Chauffé avec les alcalis étendus, il se dédouble en acide propionique et en acide homoférulique, qui est à l'acide cinnamique ce que la vanilline est à l'essence d'amandes amères.

IV

ACIDE MÉTHYLÈNHYDROCAFÉIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide méthylène-dioxyphénylpropionique.*

Obtenu par Lorenz en traitant par l'amalgame de sodium l'acide méthylénocaféique, $C^{20}H^{8}O^{8}$.

On délaye ce dernier dans de l'eau et l'on y ajoute cent vingt-cinq fois son poids d'amalgame de sodium à 3 pour 100. Vers la fin de la réaction, on chauffe légèrement jusqu'à décoloration presque complète ; on sépare le mercure, on acidule par l'acide sulfurique, on filtre et on épuise par l'éther. Ce dernier, à l'évaporation, abandonne des cristaux, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

L'acide méthylènhydrocaféique est en aiguilles incolores, fusibles à 84 degrés ; il se dissout en rouge cerise dans l'acide sulfurique concentré.

Les *sels de zinc, de plomb* et *de cuivre* sont cristallisables, peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est amorphe (L.).

V

ACIDE β-MÉTHYLOMBELLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{20}H^{6}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = (OH^{2})^{2}.\overline{C^{6}H^{3}}.C(CH^{3}):CH.CO^{2}H$.

C(CH³):CH.CO²H (1), OH (2), OH (4)

FIG. 308.

Cet acide n'a pas encore été isolé, mais on connaît son anhydride, $C^{20}H^{8}O^{6}$.

β-méthylombelliférone.

Équiv... $C^{20}H^8O^6 = C^{18}H^5(C^2H^3)O^6$.

Atom... $C^{10}H^8O^3 = OH.C^6H^3 \langle \begin{matrix} O —— CO \\ C(CH^3) : CH. \end{matrix}$

C(CH³):CH.CO
1 2 3 4 5 6 O
OH

FIG. 309.

Elle a été obtenue :

1° Par Schmid et par Michaël, en chauffant à 150 degrés la résorcine avec de l'éther acétylacétique et du chlorure de zinc;

2° Par Pechmann et Duisberg, en ajoutant dans 4 à 5 parties d'acide sulfurique refroidi un mélange équimoléculaire de résorcine et d'éther acétylacétique :

$$C^{12}H^6O^4 + C^4H^4(C^8H^6O^6) = C^4H^4(H^2O^2) + H^2O^2 + C^{20}H^8O^6.$$

Après quelques heures de contact, on verse peu à peu le tout sur la glace, ce qui fournit une poudre incolore, qu'on purifie par lavage, dissolution dans la soude, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'alcool.

Elle cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles brillantes, fusibles à 185 degrés (P. et D.); elle est à peine soluble dans l'eau froide, fort peu dans l'eau bouillante, l'éther et le chloroforme, très soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial; elle est très soluble dans les alcalis et se précipite à l'ébullition de sa solution ammoniacale. Elle réduit à l'ébullition le nitrate d'argent ammoniacal. Ses solutions étendues ont une belle fluorescence bleue, et il en est de même de sa solution sulfurique. On peut la sublimer et la distiller par petites portions sans décomposition notable.

Elle est réduite par l'amalgame de sodium, mais le chlorure ferrique est sans action sur ses solutés. Avec le brome, elle donne un dérivé qui a pour formule $C^{26}H^9Br^3O^6$.

L'action des alcalis, à chaud, démontre qu'elle est de l'ombelliférone méthylée, c'est-à-dire de la p-oxycoumarine: chauffée avec de la potasse concentrée, elle fournit de la résorcine. Avec quatre à cinq fois son poids de potasse caustique en fusion, en présence d'une petite quantité d'eau, elle engendre de la résacétophénone, $C^{16}H^8O^6$.

Méthyl-β-méthylombelliférone.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{6} = C^{20}H^{7}(C^{2}H^{3})O^{6}$.

Atom... $C^{11}H^{10}O^{3} = CH^{3}O.C^{6}H^{3} \left\langle \begin{array}{l} O\text{———}CO \\ C(CH^{3}) : CH. \end{array} \right.$

Pour obtenir ce dérivé, on chauffe de l'ombelliférone et du sodium, en solution dans l'alcool méthylique, avec un excès d'iodure de méthyle, sous une pression de 20 centimètres de mercure, jusqu'à ce que le liquide n'ait plus de réaction alcaline. On purifie le produit de la réaction par cristallisation dans l'alcool.

La méthylombelliférone méthylée fond à 159 degrés (P. et D.). Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, soluble à chaud dans l'acide acétique. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et le soluté est doué d'une fluorescence bleue intense. Les oxydants la détruisent complètement.

Lorsqu'on la fait bouillir pendant quatre ou cinq heures avec quatre fois son poids de potasse à 50 pour 100, elle fournit l'acide coumarique correspondant, $C^{22}H^{12}O^{8}$.

Hydrométhylombelliférone.

Équiv... $C^{40}H^{18}O^{12}$ (?).

Atom... $C^{20}H^{18}O^{6}$ (?).

En réduisant la β-méthylombelliférone par l'amalgame de sodium, Michaël a obtenu un corps qui semble être l'analogue de l'acide hydrocoumarique de Zwenger ou de son anhydride, mais qui pourrait aussi répondre à la formule $C^{20}H^{10}O^{6}$.

Ce corps cristallise dans l'alcool étendu en prismes droits, fusibles à 257-259 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ordinaire, surtout à chaud ; il est précipité par les acides de ses solutions alcalines, qui ne sont pas fluorescentes.

Nitro-β-méthylombelliférone.

Équiv... $C^{20}H^{7}AzO^{10} = C^{20}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.

Atom... $C^{10}H^{7}AzO^{5} = OH.C^{6}H^{2}(AzO^{2}) \left\langle \begin{array}{l} O\text{———}CO \\ C(CH^{3}) : CH. \end{array} \right.$

La β-méthylombelliférone, mise en suspension avec trois fois son poids d'acide acétique glacial bien refroidi, est additionnée peu à peu de la quantité théorique d'acide nitrique. La liqueur, qui est d'un jaune intense, laisse peu à peu déposer des cristaux ; une affusion d'eau en fournit une nouvelle quantité ; on purifie le tout par cristallisation dans l'acide acétique bouillant.

Ce dérivé mononitré est en aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique. Ses solutions alcalines présentent une fluorescence jaune (Pechmann et Cohen).

Dinitro-β-méthylombelliférone.

Équiv... $C^{20}H^6Az^2O^{14} = C^{20}H^6(AzO^4)^2O^6$.

Atom... $C^{10}H^6Az^2O^7 = OH.C^6H(AzO^2)^2 \left\langle \begin{array}{l} O \text{———} CO \\ C(CH^3):CH. \end{array} \right.$

On opère comme précédemment, mais en présence d'un excès d'acide azotique et en chauffant au bain-marie. Il se dépose par le refroidissement des aiguilles jaunes, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Ce corps, qui fond à 220 degrés, est peu soluble dans le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone, très soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial. Ses solutions alcalines, qui sont d'un brun rouge, ne sont pas fluorescentes (P. et C.).

VI

ACIDE HOMO-OMBELLIFÉRONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^8 = C^{20}H^6(\underline{H^2O^2})^2O^4$.

Atom... $C^{16}H^{10}O^4 = (OH^2)^2.C^6H^2(CH^3).CH:CH.CO^2H$

CH:CH.CO²H
CH³ 1 6 2 OH
5 3 4
OH

Fig. 310.

L'anhydride correspondant a été préparé par Pechmann et Welsch en chauffant à feu nu un mélange équimoléculaire d'orcine et d'acide malique avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré, jusqu'à formation de mousse persistante. La réaction se termine d'elle-même. Une affusion d'eau précipite des flocons incolores, qui deviennent bientôt cristallins et que les alcalis dissolvent avec une fluorescence bleue intense. On précipite par l'acide sulfurique et on fait cristalliser le produit dans l'acétone.

L'homo-ombelliférone fond à 248 degrés; elle est soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'acétone, insoluble dans l'eau, la benzine et le chloroforme.

Fondue avec cinq fois son poids de potasse, elle fournit de l'acide acétique et de l'orcylaldéhyde, $C^{16}H^8O^6$.

Bouillie avec de l'anhydride acétique, elle engendre un dérivé acétylé, fusible à 126-127 degrés, identique avec l'homacétoxycoumarine de Tiemann et Helkeberg.

VII

ACIDE PSEUDOCUMÈNE-QUINON-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^8$.
Atom ... $C^{10}H^{10}O^4 = (CH^3)^3.C^6O^2.CO^2H$.

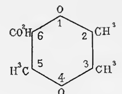


Fig. 311.

On dissout l'acide diamidodurylique dans l'acide chlorhydrique, on ajoute un grand excès de chlorure ferrique et on agite le tout pendant une demi-heure; on épuise par l'éther, on évapore et on purifie la résidu par plusieurs cristallisations dans l'éther (Ncf).

Il est en aiguilles jaunes, peu stables, se décomposant déjà vers 130 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans les dissolvants usuels, excepté la ligroïne.

Les agents réducteurs, en solution alcaline, le transforment en acide dioxydurylique (voy. ce mot); ses solutions alcalines ont une couleur jaune foncé.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^9AgO^8$, est en aiguilles jaune d'or, peu solubles dans l'eau chaude.

Traité par l'éther éthyliodhydrique, il fournit un éther, $C^4H^4(C^{20}H^{10}O^8)$, qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 51 degrés (Nef).

VIII

ACIDE DE SCHEUCH.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^8$.
Atom ... $C^{10}H^{10}O^4 = (OH)^2.C^6H^2(C^3H^5).CO^2H$.

On ne connaît que le dérivé méthylé correspondant, l'acide eugétinique de Scheuch, $C^{22}H^{12}O^8$.

Acide eugétinique.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^8 = C^{20}H^9(C^2H^3)O^8$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^4 = CH^3O.C^6H^2(OH)(C^3H^5).CO^2H$.

Fig. 312.

Il a été préparé synthétiquement par Scheuch en chauffant l'eugénol avec du sodium et de l'anhydride carbonique.

Il cristallise dans l'eau en longs prismes, minces, fusibles à 124 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse se colore en bleu foncé par le chlorure ferrique. La chaleur le dédouble en gaz carbonique et eugénol.

Acide méthyleugénitique.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^8 = C^{20}H^6(C^2H^4O^2)^2O^4$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^4 = (CH^3O)^2.C^6H^2(C^3H^5).CO^2H$.

L'éther éthylique a été obtenu par Wassermann en faisant réagir sur le méthyleugénol monobromé l'éther chloroxycarbonique et l'amalgame de sodium à 3 pour 100, d'après la méthode de Wurtz.

L'acide libre est en assez gros cristaux jaunes, fusibles à 180 degrés, peu solubles dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Oxydé par le permanganate, il donne un corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 162-163 degrés (W.). Il ne se forme ni acide opianique, ni acide hémipinique.

IX

ACIDE DE FEIST.

Équiv... $C^{32}H^{22}O^8 + 5Aq$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^4 + \frac{1}{2} 5H^2O$.

Lorsqu'on traite le chlorure déhydracétique, $C^{16}H^6O^4Cl^2$, par l'amalgame de sodium, on obtient un acide floconneux, non cristallin, qui se forme sans doute d'après l'équation suivante :

$$2C^{16}H^6O^4Cl^2 + 6H^2 = 2HCl + C^{32}H^{22}O^8.$$

Il est insoluble dans l'eau et dans le chloroforme, soluble dans la benzine, l'alcool, l'éther ordinaire et l'éther acétique (Feist).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{20}H^{10}O^8$.

Cohen et Pechmann. — Combinaison des phénols avec l'éther acéto-acétique : β-méthylombelliférone. *Soc. chim.*, XLV, 217.

Duisberg et Pechmann. — Action des phénols sur les éthers acéto-acétique. *Soc. chim.*, XLII, 587.

Erdmann. — Sur la condensation de l'acide lévulique avec les aldéhydes. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 806.

Feist. — Action de l'amalgame de sodium sur le chlorure déhydracétique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 1126.

Kehrer et Ludwig. — Acide furfurallévulique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 326.

Kleberg et Kehrer. — Sur les acides furfurallévuliques et le passage au groupe de la coumarone. *Soc. chim.* [3], IX-X, 631.

Kraaz et Tiemann. — Constitution de l'eugénol : acide homoférulique. *Soc. chim.*, XXXIX, 298.

— Dérivés de l'acide homoférulique. *Ibid.*, 300.

Lorenz. — Acides méthylénocaféique et méthylénohomocaféique, ainsi que les acides qui en dérivent par hydrogénation. *Soc. chim.*, XXXV, 261.

Michael. — Sur la résocyanine. *Soc. chim.*, XLII, 360.

Nef. — Acides benzoquinon-carboniques. *Soc. chim.*, XLV, 444.

Pechmann et Welsh. — Nouvelles coumarines : homo-ombelliférone. *Soc. chim.*, XLIV, 630.

Scheuch. — Acide eugétinique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXV, 17.

Stewart et Fischer. — Sucres aromatiques : acide phénylkéto-oxybutyrique. *Soc. chim* 3], IX-X, 123.

Wassermann. — Acide méthyleugétinique. *Soc. chim.*, XXXII, 3.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^8$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I

ACIDES $C^{22}H^{12}O^8$.

I. — Acides hydropipériques.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^8 = C^{22}H^8(C^2H^4O^4)O^4$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^4 = CH^2.O^2.C^6H^3.CH^2.CH : CH.CH^2.CO^2H$.

1° *Acide α.*

Il a été préparé en 1862 par Foster en réduisant l'acide pipérique, $C^{22}H^{10}O^8$. Les deux isomères se forment simultanément sous l'influence de l'amalgame de sodium lorsqu'on ne neutralise pas de temps à autre la solution alcaline (Buri). Il faut aussi éviter l'élévation de la température ; autrement, il y a production d'un corps brun, amorphe, résineux. On neutralise, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le précipité est pressé, dissous dans très peu de chloroforme, qu'on additionne de son volume de ligroïne pour précipiter les impuretés. En évaporant la liqueur filtrée, il reste un résidu qu'on fait cristalliser dans la ligroïne (Weinstein).

L'acide α se dépose dans l'eau chaude en aiguilles minces, fusibles à 76 degrés (Lorenz), à 78 degrés (Buri, Weinstein). Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, très soluble dans l'éther et en toutes proportions dans l'alcool. A chaud, les alcalis le transforment en acide β ; avec la potasse fondante, il y a production d'acide protocatéchique et d'acide acétique (Fittig et Mielch), comme avec l'acide pipérique. Avec le permanganate, il se forme du pipéronal, les acides pipéronylique et oxalique et de l'oxypiperhydrolactone, $C^{24}H^{12}O^{10}$. L'oxydation est énergique en solution alcaline : il faut employer une solution à 2 pour 100 et l'introduire seulement goutte à goutte dans une solution alcaline de l'acide (Regel).

C'est un acide incomplet, susceptible de fixer directement deux équivalents de brome, ce qui fournit un dibromure, l'acide dibromopiperhydronique, $C^{24}H^{12}Br^2O^8$ (voy. ce mot). Toutefois l'amalgame de sodium est sans action et le chlorure d'acétyle ne lui fait éprouver aucun changement, même à 100 degrés (Fittig et Remsen).

Les sels ont été étudiés par Foster et par Lorenz.

Le *sel d'ammonium*, $C^{24}H^{11}(AzH^4)O^8$, cristallise en petites lamelles.

Le *sel de potassium*, $C^{24}H^{11}KO^{8}+C^{24}H^{12}O^{8}$, est sous forme d'un agrégat sphéroïdal. On l'obtient en faisant bouillir avec du carbonate de potassium un soluté de l'acide dans l'alcool absolu. Il est décomposé par l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{11}CaO^{8}+H^{2}O^{2}$, cristallise dans l'alcool faible en fines aiguilles, fusibles à 100 degrés. Il se dissocie en partie dans l'eau chaude.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{11}AgO^{8}$, est un précipité blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau froide, que l'eau bouillante décompose partiellement.

2° *Acide β.*

$$[CH^{2}\left\langle {O \atop O} \right\rangle C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH^{2}.CH:CH.CO^{2}H?]$$

Il prend naissance, comme l'a démontré Buri, lorsqu'on chauffe l'acide α avec 10 parties de soude à 10 pour 100. Après quelques jours, la transformation est complète, on sursature par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool à 90 degrés.

Il cristallise en aiguilles minces, courtes, fusibles à 130-131 degrés; il est moins soluble que son isomère dans les dissolvants usuels. Il ne donne pas avec le brome de produit d'addition, mais un produit de substitution, l'acide bromohydropipérique. Il est oxydé par le permanganate avec production d'acide αβ-dioxypiperhydronique, $C^{24}H^{14}O^{12}$, et d'acide méthylanhydrocaféique, $C^{20}H^{10}O^{8}$.

Les acides α et β-hydropipériques de Buri, c'est-à-dire les acides non saturés αβ et βγ, sont transformés par oxydation en dioxyacides de constitution très différente : celui qui dérive de l'acide αβ est très soluble, tandis que celui formé par l'acide βγ se transforme en oxylactone neutre dès qu'on cherche à le mettre en liberté. D'ailleurs les acides non saturés αβ et βγ, de constitution plus simple, se comportent comme les acides hydropipériques (Fittig).

L'amalgame de sodium le transforme lentement en acide piperhydronique, $C^{24}H^{14}O^{8}$.

Le *sel d'ammonium* cristallise en minces aiguilles ; il est beaucoup plus soluble que son isomère.

Le *sel de calcium*, très peu soluble à froid, se dépose dans l'eau bouillante, par le refroidissement, en aiguilles fines, disposées en faisceaux (Buri).

Acide bromhydropipérique.

Équiv... $C^{24}H^{11}BrO^{8}$.

Atom... $C^{12}H^{11}BrO^{4}=CH^{2}\left\langle {O \atop O} \right\rangle C^{6}H^{2}Br.C^{4}H^{6}.CO^{2}H$.

On l'obtient au moyen de dissolutions sulfocarboniques de brome et d'acide β (Buri).

Il cristallise en lamelles, fusibles à 170-171 degrés, insolubles dans le sulfure de carbone. L'amalgame de sodium le transforme en acide piperhydronique. Il

est très soluble, car il résiste à l'action de la potasse bouillante (W.). Oxydé par le permanganate, il engendre du bromopipéronal, de l'acide bromopipéronylique, de l'acide oxalique et de l'acide bromopipéropropionique, $C^{22}H^9BrO^8$:

$$C^{24}H^{11}BrO^8 + 2O^2 = C^2H^2O^4 + C^{22}H^9BrO^8.$$

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{11}CaBrO^8$, cristallise en aiguilles brillantes dans un mélange d'eau et d'alcool à 50 pour 100 (W.).

II. — Acide αβ-diméthylombellique.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^8$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^4 = (OH^2)^2.C^6H^3.C(CH^3) : C(CH^3).CO^2H$.

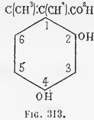


Fig. 313.

Cet acide n'est pas connu à l'état libre, mais on a obtenu son anhydride, l'αβ-diméthylombelliférone.

αβ-diméthylombelliférone.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^6 = C^{18}H^4(C^2H^3)^2O^6$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^3 = OH.C^6H^3 \begin{cases} O \text{———} CO \\ C(CH^3) : C(CH^3). \end{cases}$

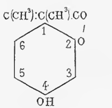


Fig. 314.

Elle a été obtenue synthétiquement par Pechmann et Duisberg en faisant réagir sur la résorcine l'éther diméthylacéto-acétique, en présence de l'acide sulfurique.

Elle cristallise dans l'esprit de bois en aiguilles incolores, très réfringentes, fusibles à 256 degrés. Ses solutions alcalines étendues, ainsi que le soluté sulfurique, ont une fluorescence bleue.

III. — Acide diméthylombelliféronique.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{4} = CH^{3}.C^{6}H^{2}(OH)^{2}.C(CH^{3}):CH.CO^{2}H$.

On ne connaît que l'anhydride qui prend naissance lorsqu'on traite l'orcine, en présence de l'acide sulfurique, par l'éther acéto-acétique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 248-250 degrés, sublimables en partie à cette température. Il est à peine soluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine et le chloroforme, très soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Les alcalis étendus et l'acide sulfurique le dissolvent avec une coloration jaune, sans fluorescence.

Dissous à chaud dans le bisulfite de soude, il donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge, comme l'homo-ombelliférone (Pechmann et Cohen).

Le *dérivé acétylé*, $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{22}H^{10}O^{6})$, cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 195 degrés (P. et C.). Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, davantage dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique.

IV. — Acide de Lorenz.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{8} = C^{22}H^{8}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{3}.CH:C(C^{2}H^{5}).CO^{2}H$.

Fig. 315.

On ne connaît que son dérivé méthylénique, l'acide méthylénodioxyphénylangélique, préparé synthétiquement par Lorenz.

Acide méthylénodioxyphénylangélique.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{4} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3}.CH:C(C^{2}H^{5}).CO^{2}H$.

Fig. 316.

On maintient pendant six heures, à l'ébullition, un mélange de 5 parties de ipéronal, 3 parties d'acétate de sodium et 8 parties d'anhydride butyrique.

Par le refroidissement, le tout se prend en une masse brune, qu'on reprend par l'eau chaude et qu'on épuise par l'éther; ce dernier cède à une solution de carbonate sodique un acide qui est précipité en flocons blancs par l'acide chlorhydrique.

L'acide méthylénodioxyphénylangélique cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles qui sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100 degrés, il paraît se décomposer, car le point de fusion n'est pas fixe; il est situé entre 120 et 160 degrés.

Traité par l'amalgame de sodium, en solution alcoolique, il donne un acide hydrogéné, probablement l'acide méthylénodioxyphénylvalérianique, $C^{22}H^{14}O^8$.

Il est isomérique avec l'acide hydropipérique, dont il diffère par son point de fusion et par ses réactions avec les sels métalliques. A l'oxydation, il engendre de l'acide pipéronylique (L.).

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{11}AgO^8$, est un précipité blanc, caséeux, peu stable.

II

ACIDES $C^{30}H^{20}O^8$.

ACIDES SANTONIQUES.

Équiv... $C^{30}H^{20}O^8$.
Atom... $C^{15}H^{20}O^4$.

On connaît cinq acides qui répondent à cette formule et qui résultent tous de la fixation des éléments de l'eau sur la santonine, qu'on peut considérer comme un lactone de l'acide santoninique.

La constitution de ce groupe de corps n'est pas encore exactement connue; mais les travaux de Cannizzaro démontrent que ces composés dérivent à la fois d'une molécule naphtalique et d'une molécule propylique.

1° *Acide santoninique.*

Équiv... $C^{30}H^{20}O^8 = C^6H^2[C^{20}H^8(C^2H^4)^2(O^2)](H^2O^2)O^4$.
Atom... $C^{15}H^{20}O^4$.

Syn. — *Acide dihydrodiméthyloxynaphtyl-lactique.*

Heldt a démontré que la santonine se combine aux bases et qu'elle peut être considérée comme un anhydride de l'acide santoninique. Il prépare ce dernier corps en neutralisant par l'acide chlorhydrique la solution de santonate sodique; on agite aussitôt le liquide laiteux avec l'éther, qui dissout l'acide organique et l'abandonne à l'évaporation en cristaux grenus. On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il est en cristaux incolores, rhombiques, inaltérables à la lumière, peu

solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool; la solution alcoolique n'est pas colorée par la potasse caustique.

Il possède une réaction franchement acide et décompose les carbonates alcalins. Il est lévogyre :

$$[\alpha] = -70°,3.$$

Chauffé à 120 degrés, il perd une molécule d'eau et régénère la santonine :

$$C^{30}H^{20}O^{8} = H^{2}O^{2} + C^{30}H^{18}O^{6}.$$

Le même dédoublement se produit par l'addition d'acide sulfurique à une solution aqueuse ; la réaction a lieu également avec l'acide chlorhydrique, mais la santonine ne se dépose que lentement.

Les *santoninates* se forment par l'action des oxydes métalliques sur la santonine ; mais, si l'on prolonge l'action des alcalis à chaud, on obtient un corps isomérique, l'acide santonique, qui ne reproduit plus le générateur (Cannizzaro et Sestini).

Le *sel de potassium* est une masse incristallisable, qui se dépose à l'évaporation sous forme d'une masse gommeuse.

Le *sel de sodium*, $C^{30}H^{19}NaO^{8}$, est en beaux prismes rhomboïdaux, qu'on prépare en faisant digérer une solution alcoolique de santonine avec du carbonate sodique, jusqu'à décoloration ; on fait évaporer à une température qui ne doit pas dépasser 25 à 30 degrés, et on reprend le résidu par l'alcool absolu pour éliminer l'excès de sel alcalin. Abandonné à l'évaporation, le liquide filtré abandonne de fines aiguilles qu'on obtient en cristaux prismatiques par cristallisation dans l'eau.

Les solutions des santoninates alcalins donnent avec les persels de fer un précipité chamois ; avec les sels de zinc, de mercure au minimum et d'argent, un précipité blanc ; il n'y a pas de précipité avec les sels mercuriques.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{18}Ba^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, est sous forme d'une croûte blanche, un peu gélatineuse.

Le *sel calcique* cristallise en aiguilles soyeuses. On l'obtient en évaporant à siccité un mélange hydroalcoolique de santonine et de chaux ; on reprend le résidu par l'eau, on enlève l'excès d'alcali par un courant de gaz carbonique et on évapore lentement, jusqu'à cristallisation.

Le *sel plombique*, $C^{30}H^{18}Pb^{2}O^{8}$, s'obtient en mélangeant une solution alcoolique et bouillante de santonine et d'acétate de plomb. A l'évaporation lente, à basse température, il se dépose sous forme de petites aiguilles nacrées.

Santonine.

Équiv... $C^{30}H^{18}O^{6}$.
Atom... $C^{15}H^{18}O^{3}$.

Syn. — *Anhydride santoninique.*

Pour préparer ce corps, on fait bouillir dans 30 litres d'eau 10 kilogrammes de semen-contra (*Artemisia Cina*) avec 600 grammes de chaux éteinte ; on

passe à travers une toile, puis on fait bouillir de nouveau le résidu avec de l'eau. On réunit toutes les liqueurs, on les réduit à 10 à 12 litres et on acidule avec de l'acide chlorhydrique. Il se sépare une matière résineuse, la santonine cristallise ensuite. Lorsque le dépôt cristallin est bien formé, on le lave avec un peu d'eau chaude, on le fait digérer avec 50 grammes d'ammoniaque pour dissoudre la résine, puis avec de l'eau froide; on fait cristalliser dans 3 litres d'alcool bouillant, en présence d'un peu de noir lavé.

La santonine cristallise en lamelles incolores, nacrées, qui se colorent rapidement en jaune sous l'influence de la lumière. Elle est à peine sapide, fusible à 170 degrés; à une température plus élevée, elle se décompose. Elle est soluble dans 300 parties d'eau froide, assez soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. Ses solutions sont lévogyres :

$$[\alpha]_D = -171°,37.$$

Arrosée avec une petite quantité de potasse alcoolique, elle prend une coloration fugitive, d'un rouge violacé; l'acide sulfurique donne un soluté rouge, tandis qu'elle engendre à chaud de l'acide succinique sous l'influence de l'acide nitrique.

Chauffée avec de la poudre de zinc, elle donne du *santonal*, $C^{30}H^{18}O^2$, corps cristallin, très fusible, phénolique (H. de Saint-Martin).

Lorsqu'on ajoute du brome à sa solution acétique, il se sépare de belles aiguilles rouges, sans doute un produit d'addition, $C^{30}H^{18}Br^2O^6$ (C. et S.).

Avec le chlore, on a obtenu des dérivés mono, bi et trichlorés, $C^{30}H^{17}ClO^6$, $C^{30}H^{16}Cl^2O^6$, $C^{30}H^{15}Cl^3O^2$ (Sestini).

2° *Acide santonique.*

Équiv... $C^{30}H^{20}O^8$.
Atom... $C^{15}H^{20}O^4$.

Il a été découvert par Hvosleff, et étudié par Cannizzaro et Sestini.

On fait bouillir pendant douze heures la santonine avec une solution saturée d'hydrate de baryum; on acidule par l'acide chlorhydrique et on extrait l'acide au moyen de l'éther.

Il est en prismes orthorhombiques, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il fond à 171 degrés. Il est beaucoup plus stable que son isomère; il ne reproduit pas son générateur par déshydratation.

Traité par l'acide acétique cristallisable, il fournit deux isomères de la santonine, le *santonide* et le *p-santonide* (Cannizzaro et Valenti); inversement, par hydratation, ces anhydrides reproduisent les acides santoninique et santonique.

L'hydrogène naissant le transforme en acide hydrosantonique, $C^{30}H^{22}O^8$, lequel se change à 220 degrés en acide m-santoninique (C.).

C'est un acide assez énergique, décomposant les carbonates.

Le *sel sodique*, $C^{30}H^{19}NaO^{8}$, qui est fort soluble, cristallise difficilement.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{19}BaO^{8}$, présente les mêmes caractères.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, peu soluble dans l'eau (C. et S.).

L'*acide acétylsantonique*, $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{30}H^{20}O^{8})$, résulte de l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide santonique.

C'est une masse cristalline, fusible à 140 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther chaud et le chloroforme, dédoublable à 180-200 degrés en santonine et acide acétique.

Lorsqu'on chauffe une solution chloroformique d'acide santonique avec du perchlorure de phosphore, on obtient un liquide sirupeux, qui se convertit à l'air humide en croûtes cristallines, fusibles à 198 degrés, et que l'eau bouillante dédouble en acides santonique, chlorhydrique et phosphorique (Cannizzaro et Carnelutti).

Le *chlorure de santonyle*, $C^{30}H^{19}ClO^{6}$, qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir longtemps l'acide santonique avec le protochlorure de phosphore, fond à 160-161 degrés. Traité par l'eau, il régénère l'acide santonique, tandis que l'alcool le transforme en éther santonique.

Les *bromure* et *iodure santoniques* sont des produits cristallins qu'on prépare en attaquant par le bromure ou l'iodure de phosphore une solution chloroformique d'acide santonique (C. et V.).

3° *Acide métasantonique.*

Équiv... $C^{30}H^{20}O^{8}$.
Atom... $C^{15}H^{20}O^{4}$.

Obtenu par Cannizzaro et Valenti en faisant bouillir le santonide avec une lessive de potasse. Il prend encore naissance lorsqu'on chauffe l'acide santonique à 290-295 degrés.

Il est en cristaux orthorhombiques, lévogyres, fondant vers 165 degrés ; il bout vers 300 degrés, sous une pression de 52 millimètres.

Traité par le chlorure d'acétyle ou le trichlorure de phosphore, il se transforme en un *chlorure*, $C^{30}H^{19}ClO^{6}$, qui cristallise en aiguilles incolores, orthorhombiques, fusibles à 139 degrés.

4° *Acide parasantonique.*

Équiv... $C^{30}H^{20}O^{8}$.
Atom... $C^{15}H^{20}O^{4}$.

Il se forme lorsqu'on attaque le p-santonide par une lessive de soude ou par l'acide chlorhydrique (Cannizzaro et Valenti; Strüver).

Il est en cristaux blancs, orthorhombiques, ayant pour densité 1,2684 à 26 degrés et pour pouvoir lévogyre :

$$[\alpha]_D = -98°,51.$$

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Traité par le chlorure acétique, l'anhydride acétique ou le trichlorure de phosphore, il reproduit son générateur.

Ses sels sont pour la plupart solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de sodium* est cristallisable.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{19}BaO^{8}$, cristallise en fines aiguilles.

5° *Acide phososantonique.*

Équiv... $C^{30}H^{20}O^{8} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{15}H^{20}O^{4} + H^{2}O$.

Dès l'année 1865, Sestini a signalé l'existence d'un composé, la *phososantonine*, qui se forme lorsqu'on expose aux rayons solaires, pendant trente à quarante jours, une solution à 2 pour 100 de santonine dans de l'alcool à 85 centièmes. C'est l'éther diéthylique d'un acide isomérique avec l'acide santonique, l'acide phososantonique. Cet éther prend directement naissance par l'action de l'alcool sur la santonine :

$$C^{30}H^{18}O^{6} + 2\,C^{4}H^{4}(H^{2}O^{2}) = H^{2}O^{2} + 2\,C^{4}H^{4}(C^{30}H^{20}O^{8}).$$

Une solution de santonine dans l'alcool absolu ou dans l'alcool étendu ne fournit que des produits résineux.

Pour isoler cet éther diéthylique, on étend la solution alcoolique de sept à huit fois son volume d'eau, contenant 4 pour 100 de carbonate sodique : à basse température, le mélange laiteux laisse déposer des cristaux tabulaires, nacrés, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool éthéré. Il fournit l'acide organique par saponification.

On obtient d'ailleurs directement l'acide phososantonique par insolation directe en abandonnant pendant un mois une solution de santonine à 7 pour 100 dans de l'acide acétique à 80 centièmes; une affusion d'eau donne un précipité, qu'on fait cristalliser dans l'alcool éthéré. Il se forme encore, en petite quantité, lorsqu'on expose aux rayons solaires une solution alcaline de santonine.

Il cristallise en prismes orthorhombiques ou en aiguilles soyeuses retenant une molécule d'eau de cristallisation, qui se dégage à 100 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Chauffé à 125-130 degrés, il fond, redevient solide, pour fondre de nouveau à 135 degrés. Ainsi déshydraté, il cristallise dans les dissolvants anhydres en aiguilles soyeuses, qui récupèrent aisément une molécule d'eau.

Tandis que ses quatre isomères sont monobasiques, il est bibasique. Il décompose à chaud les carbonates alcalins, avec formation de sels très solubles, incristallisables.

Le *sel d'ammonium*, $C^{30}H^{18}(AzH^{4})^{2}O^{8}$, cristallise avec sept molécules d'eau.

Le *sel acide de calcium*, $C^{30}H^{19}CaO^{8} + 2H^{2}O^{2}$, est en aiguilles blanches, soyeuses, assez solubles dans l'eau chaude.

Le *sel neutre*, $C^{30}H^{18}Ca^{2}O^{8} + 5H^{2}O^{2}$, est amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{18}Ba^{2}O^{8} + 2H^{2}O^{2}$, est en cristaux confus, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{18}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, caséeux.

Acide pyrophososantonique.

Équiv... $C^{28}H^{20}O^{4}$.
Atom... $C^{14}H^{20}O^{2}$.

Lorsqu'on chauffe au bain de plomb l'acide phososantonique dans un courant d'hydrogène, il perd une molécule d'acide carbonique et se transforme en un acide pyrogéné, qui fond à 94°,5. C'est un acide monobasique qui donne avec les bases des sels cristallisables (Sestini et Danesi).

En distillant dans le vide l'acide phososantonique avec de la baryte, on obtient un liquide qui passe, après purification, entre 222 et 223 degrés. C'est un hydrocarbure, $C^{26}H^{20}$, isomérique avec la diméthylamylbenzine de Fittig et Bigot, bouillant à 232 degrés, et avec la méthyldipropylbenzine de Jacobsen, qui bout vers 245 degrés (S. et D.).

III

ACIDE HYOCHOLALIQUE.

Équiv... $C^{50}H^{40}O^{8}$.
Atom... $C^{25}H^{40}O^{4}$.

D'après Strecker, l'acide hyoglycocholique ou hyocholique se décompose à l'ébullition avec les lessives alcalines en sucre de gélatine et en acide hyocholalique :

$$C^{54}H^{43}AzO^{10} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{5}AzO^{4} + C^{50}H^{40}O^{8}.$$

L'acide hyocholalique est par conséquent un produit de dédoublement des acides biliaires du porc ; il n'a pas été trouvé à l'état libre dans l'organisme.

C'est un corps insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se dépose dans ces véhicules en grains mamelonnés, difficilement cristallisables. Il donne la réaction de Pettenkofer avec le sucre et l'acide sulfurique. Bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il se change en hyodyslysine, corps très rapproché de la dyslysine par ses caractères.

Ses sels alcalins sont solubles. Leurs dissolutions aqueuses sont précipitées par l'addition de plusieurs sels.

Le *sel de calcium* est un précipité blanc, floconneux.

Le *sel de baryum*, $C^{50}H^{39}BaO^{10}$, est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

IV

ACIDE CHÉNOCHOLALIQUE.

Équiv... $C^{54}H^{44}O^{8}$.
Atom... $C^{27}H^{44}O^{4}$.

Il a été obtenu par Heintz et Wislicenus en faisant bouillir pendant longtemps l'acide chénotaurocholique avec de l'eau de baryte :

$$C^{58}H^{49}AzS^{2}O^{12} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{7}AzS^{2}O^{6} + C^{54}H^{44}O^{8}.$$

Il se fait un précipité grenu qu'on lave à l'eau, avant de le décomposer par l'acide chlorhydrique. Il reste une masse jaunâtre, incristallisable, qu'on purifie par des traitements répétés à l'hydrate de baryte.

C'est un corps insoluble dans l'eau ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui l'abandonnent à l'état amorphe. Il a été cependant obtenu une fois en petits cristaux confus, en abandonnant au repos une solution alcoolique additionnée d'eau. Il fournit avec le sucre et l'acide sulfurique la réaction de Pettenkofer.

Il est insoluble à froid dans la potasse concentrée. Il s'y dissout à chaud pour former un sel soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{54}H^{43}BaO^{8}$ (à 100 degrés), s'obtient en précipitant une solution potassique par le chlorure de baryum; on purifie le précipité en le dissolvant dans l'alcool et en ajoutant de l'éther au soluté.

Il cristallise en aiguilles insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'acide acétique glacial.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{8}$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

BURI. — Acides hydropipérique et piperhydronique. *Soc. chim.*, XL, 136.
CANNIZZARO. — Sur l'acide santonique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXXVIII, 224.
CANNIZZARO et SESTINI. — Recherches sur la santonine. *Soc. chim.*, XXI, 230.
CANNIZZARO et VALENTI. — Dérivés de l'acide santonique. *Soc. chim.*, XXIX, 74.
DANESI et SESTINI. — Dérivés de l'acide phososantonique. *Soc. chim.*, XXXVII, 652.
FITTIG. — Sur les lactones et les acides lactoniques. *Soc. chim.* [3], IX-X, 391.
FITTIG et MIELCH. — Recherches sur l'acide pipérique et l'acide hydropipérique. *Soc. chim.*, XII, 392.
— Action du brome et de la potasse sur l'acide hydropipérique. *Ibid.*, XXII, 396.
FOSTER. — Acides pipérique et hydropipérique. *Soc. chim.*, IV, 309.
HEINTZ et WISLICENUS. — Sur les acides taurochénocholique et chénocholalique. *Ann. Pogg.*, CVIII, 547.
HESSE (O.). — Recherches sur l'acide santoninique. *Soc. chim.*, XXI, 324.

Lorenz. — Dérivés du pipéronal : acide méthylénodioxyphénylangélique. *Soc. chim.* XXXVII, 73.
Pechmann et Cohen. — Orcine et éther acéto-acétique. *Soc. chim.*, XLV, 222.
Pechmann et Duisberg. — Diméthylombelliférone. *Soc. chim.*, XLV, 590.
Regel. — Oxydation de l'acide hydropipérique. *Soc. chim.*, XLVIII, 395.
Schmidt. — Recherches sur la santonine dans l'urine. *Soc. chim.*, XVII, 179.
Sestini. — Action du chlore sur la santonine. *Soc. chim.*, V, 202.
Strecker. — Acides de la bile du porc. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXX, 191.
Weinstein. — Recherches sur les acides hydropipériques. *Soc. chim.*, XLV, 384.
Wittemberg. — Orcine et acétylacétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXXIX, 73.

CHAPITRE V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^8$.

I

ACIDES $C^{18}H^6O^8$.

I. — Acide phénylglyoxyformique.

Équiv... $C^{18}H^6O^8$.
Atom... $C^9H^6O^4 = C^6H^5.CO.CO.CO^2H$.

On connaît deux dérivés, l'acide quinisatique et son anhydride, qui ont été décrits par Baeyer et Homolka.

Acide quinisatique.

Équiv... $C^{18}H^7AzO^8$.
Atom... $C^9H^7AzO^4 = AzH^2.C^6H^4.C^2O^2.CO^2H$.

On triture le βγ-dioxycarbostyrile avec du chlorure ferrique, en solution chlorhydrique; en chauffant doucement le mélange à 70-80 degrés, on obtient un liquide rougeâtre qui laisse déposer par le refroidissement l'acide amidé.

Il cristallise dans l'eau en prismes jaunes, plus solubles à chaud qu'à froid; la solution aqueuse devient rouge orange à l'ébullition et se décolore par le refroidissement, sans doute par suite de la formation d'anhydride.

Réduit par l'acide acétique et la limaille de zinc à chaud, il se forme deux produits : une matière bleu indigo, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme; une poudre verte, soluble dans l'eau et le chloroforme.

Ce corps dérive de la quinoléine comme l'acide isatique de l'indol, d'où le nom d'acide quinisatique.

Le *sel d'argent* est un précipité jaune verdâtre, très altérable.

Quinisatine.

Équiv... $C^{18}H^5O^6Az$.

Atom... $C^9H^5O^3Az = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO.\,CO\\ \quad\ \ |\\ Az:C(OH)\end{matrix}\right.$.

Chauffé à 120-125 degrés, l'acide quinisatique, qui est un dérivé *ortho*, se transforme dans son anhydride interne, la quinisatine; réciproquement, cette dernière reproduit son générateur au contact de l'eau. Au-dessus de 125 degrés, elle se fonce en couleur et fond à 255-260 degrés. Elle se dissout dans l'alcool avec une teinte jaune rougeâtre, et dans la soude avec une coloration rouge, qui disparaît rapidement. L'hydroxylamine la transforme en une matière colorante bleue, la *quinisatoxine*, corps qui cristallise en prismes orangés, fusibles à 208 degrés.

II. — Acide parellique.

Équiv... $C^{18}H^6O^8$.

Atom... $C^9H^6O^4$ (?).

(Voy. p. 1319.)

III. — Acide oxycoumarilique.

Équiv... $C^{18}H^6O^8 = C^{18}H^4(\underline{H^2O^2})O^4$.

Atom... $C^9H^6O^4 = OH.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}O\!-\!\!-\!\!\urcorner\\ CH:C.CO^2H\end{matrix}\right.$

Fig. 317.

On ne connaît que son dérivé méthylique, $C^{18}H^4(C^2H^4O^2)O^4$, en atomes :

$$C^{10}H^8O^4 = CH^3O.C^6H^3.\overset{\ulcorner O \urcorner}{CH:C}.CO^2H.$$

Ce dérivé a été préparé par Will et Beck en traitant la monobromométhylombelliférone par la potasse alcoolique bouillante, de concentration moyenne. On verse dans l'eau le produit de la réaction, on chasse l'alcool et on ajoute de l'acide chlorhydrique. On fait cristalliser le précipité dans l'alcool étendu.

L'*acide p-méthoxycoumarilique* est en longues aiguilles blanches, fusibles à 195°,5-196°,5 ; il est peu soluble dans l'eau, même bouillante, très soluble

dans l'alcool et dans l'éther. Il distille difficilement dans un courant de vapeur d'eau.

Le *sel de baryum*, $C^2H^7BaO^8 + 2H^2O^2$, est sous forme d'une masse blanche, cristalline (B. et W.).

Le *sel d'argent*, fortement chauffé, dégage une odeur agréable de méthoxycoumarone, $C^{18}H^8O^4$.

II

ACIDES $C^{20}H^8O^8$.

A cette formule répondent des acides bibasiques, les cinnamocarbonique, phénylfumarique, benzalmalonique, qui ont été décrits précédemment (v. p. 1319). Il ne reste à décrire que quelques acides à fonction mixte.

I. — Acide trichloro-p-oxybenzofurfurane-α-méthyl-β-carbonique.

Équiv... $C^{20}H^5Cl^3O^8$.
Atom... $C^{10}H^5Cl^3O^4$.

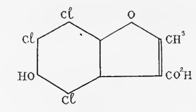


Fig. 318.

Lorsqu'on fait réagir une solution benzénique d'éther acétylacétique sodé sur le chloranile ou quinon tétrachloré, $C^{12}Cl^4O^4$, on obtient le trichloroquinonacétylacétate d'éthyle, que la poudre de zinc et l'acide sulfurique dilué transforment en trichloro-hydroquinon-acétylacétate d'éthyle. On fait bouillir ce dernier corps, en solution acétique, avec quelques gouttes d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'une prise d'essai donne par l'eau un précipité blanc, qui ne se colore plus par une solution alcoolique de chlorure ferrique ; on ajoute de l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'acide acétique. On obtient ainsi le trichloro-p-oxybenzofurfurane-α-méthyl-β-carbonate d'éthyle, corps qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 138 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, encore plus solubles dans le chloroforme. A la saponification, il fournit l'acide correspondant.

L'acide trichloro-p-oxybenzofurfurone-α-méthyle-β-carbonique cristallise en aiguilles incolores, transparentes, fusibles à 258 degrés, pouvant être volatilisées sans décomposition (Ikuta).

II. — Acide dichloracéto-oxyhydrindène-carbonique.

Équiv... $C^{20}H^{6}Cl^{2}O^{8}$.

Atom... $C^{10}H^{6}Cl^{2}O^{4} = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{array}{l} C(OH).CO^{2}H \\ \quad > CCl^{2} \\ CO. \end{array} \right.$

Lorsqu'on dissout à l'ébullition l'éther tétrachloro-oxyhydrindone-carbonique dans de l'acide sulfurique étendu de deux tiers de son poids d'eau, il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'acide dichloré se dépose par le refroidissement (Arnst et Zincke).

Il cristallise dans le benzène éthéré en cristaux brillants, fusibles à 130 degrés.

L'action de la soude ne permet pas d'isoler l'acide correspondant : il se forme un acide qui paraît identique avec celui qui résulte de l'action de la soude sur le tétrachloro-o-diacétone, l'acide trichlorovinylbenzoylformique, $C^{20}H^{5}Cl^{3}O^{6}$, corps que l'acide chromique convertit en acide trichlorovinylbenzoïque, $C^{18}H^{5}Cl^{3}O^{4}$.

L'acide azotique ($D = 1,4$) réagit sur les éthers de l'acide tétrachloré et fournit des composés cristallins, précipitables par l'eau : ce sont les éthers de l'acide dichloracéto-oxyhydrindène-carbonique.

L'*éther méthylique* est en grands cristaux, fusibles à 124-125 degrés.

L'*éther éthylique* se dépose dans le benzène éthéré en petits cristaux brillants, fusibles à 100 degrés (A. et Z.).

III. — Acide m-oxyméthylcoumarilique.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{8} + Aq \quad = C^{20}H^{6}(H^{2}O^{2})(O^{2})O^{4}$.

Atom... $C^{10}H^{8}O^{4} + {}^{1}/_{2}H^{2}O = OH.C^{6}H^{3}.C(CH^{3}) : C.CO^{2}H + {}^{1}/_{2}H^{2}O$.

Fig. 319.

L'éther éthylique, $C^{4}H^{4}(C^{20}H^{8}O^{8})$, a été préparé synthétiquement par Hantzsch en dissolvant dans l'alcool absolu des quantités équimoléculaires de sodium et de résorcine et en ajoutant immédiatement de l'éther chloracétylacétique :

$$C^{12}H^{5}NaO^{4} + C^{4}H^{4}(C^{8}H^{5}ClO^{6}) = NaCl + H^{2}O^{2} + C^{4}H^{4}(C^{20}H^{8}O^{8}).$$

Le mélange est maintenu à l'ébullition jusqu'à réaction neutre ; on chasse

l'alcool et on fait cristalliser le résidu dans la benzine. On saponifie l'éther par une lessive de potasse et on précipite la solution alcaline par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise en aiguilles hydratées, qui deviennent anhydres à 110 degrés, pour fondre ensuite à 226 degrés; il est assez soluble dans l'eau chaude.

A la distillation sèche, il se dédouble en gaz carbonique et en m-oxyméthylcoumarone, $C^{18}H^{8}O^{4}$:

$$C^{20}H^{8}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{8}O^{4}.$$

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{20}H^{8}O^{8})$, cristallise en aiguilles fusibles à 178 degrés, solubles dans la soude avec une fluorescence bleue (H.). Il est peu soluble dans l'alcool, encore moins dans la benzine, très soluble dans l'éther.

IV. — Acide benzoylpyruvique.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{8} = C^{6}H^{3}(C^{14}H^{5}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{5}.CO.CH^{2}.CO.CO^{2}H$.

Acide acétonique qui a été obtenu synthétiquement par Beyer et Claisen en faisant réagir deux molécules d'éther oxalique sur deux molécules d'acétophénone, en présence de deux molécules d'éthylate de sodium. On obtient un sel qui, lavé à l'éther et dissous dans l'eau, ne précipite pas par le gaz carbonique. L'acide acétique précipite un corps jaune, qu'on purifie par cristallisation dans le chloroforme; le corps qui fond à 179 degrés est l'oxalyldiacétophénone. La liqueur filtrée fournit ensuite par l'acide chlorhydrique un précipité qui cristallise dans la benzine chaude en beaux prismes jaunâtres.

L'acide benzoylpyruvique est un acide énergique, qui fond à 155-156 degrés et qui se décompose au-dessus de cette température (B. et C.).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{20}H^{8}O^{8})$, cristallise dans la ligroïne en beaux prismes fusibles à 43 degrés. La solution alcoolique est colorée en rouge par le chlorure ferrique ; traité par l'ammoniaque alcoolique, il se forme de l'acétophénone qui passe en solution dans l'alcool, et de l'oxamide reste à l'état de poudre cristalline. Chauffé avec une lessive de soude étendue, il donne de l'acétophénone, et le liquide aqueux renferme de l'acide oxalique (B. et C.); avec la phénylhydrazine, il donne un dérivé pyrazolique, le diphénylpyrazolcarbonate d'éthyle.

III

ACIDES $C^{22}H^{10}O^8$.

I. — Acide $C^{22}H^{10}O^8$.

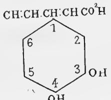


Fig. 320.

On connaît un dérivé méthylénique correspondant à cette formule, l'acide pipérique.

Acide pipérique.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^8 = C^{22}H^6(C^2H^4O^4)O^4$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^4 = CH^2.O^2.C^6H^3.C^5H^5O^2$.

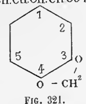


Fig. 321.

Il a été découvert en 1857 par Babo et Keller, en faisant bouillir la pipérine avec une solution alcoolique de potasse, ce qui fournit de la pipéridine et de l'acide pipérique :

$$C^{34}H^{19}AzO^6 + H^2O^2 = C^{10}H^{11}Az + C^{24}H^{10}O^8.$$

C'est à la fois un acide monobasique et un éther méthylénique, dérivant d'un acide-phénol monobasique et diphénolique :

$$C^{22}H^{10}O^4 = C^{22}H^6(\underline{H^2O^2})(\underline{H^2O^2})O^4.$$

Pour le préparer, on chauffe à l'ébullition, pendant deux heures, 1 partie de pipérin, $C^{34}H^{19}AzO^6$, avec 1 partie de potasse caustique dissoute dans 5 parties d'alcool ordinaire; on le lave à l'alcool froid et on le purifie par cristallisation.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 212-213 degrés (F. et M.), sublimables en fines aiguilles, en se décomposant par-

tiellement; à une température plus élevée, il se détruit presque complètement, en donnant de l'acide carbonique et des corps résineux; l'acide chlorhydrique concentré opère déjà cette transformation vers 100 degrés. Chauffé avec de la chaux, il fournit de l'eau, du charbon, du gaz carbonique et une petite quantité d'une huile phénolique.

Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans 50 parties d'alcool bouillant et dans 275 parties d'alcool absolu (B. et K.); il est très soluble dans l'éther.

Avec l'acide chromique, il n'engendre que de l'eau et du gaz carbonique. Avec le permanganate alcalin, la réaction est plus ménagée : une solution de permanganate de potassium, additionnée d'une solution de pipérate alcalin, se décolore immédiatement, le soluté acquiert une odeur agréable de coumarine et il passe à la distillation du pipéronal, $C^{16}H^{6}O^{6}$:

$$C^{24}H^{10}O^{8} + 8O^{2} = C^{16}H^{6}O^{6} + C^{4}H^{2}O^{8} + 2C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Lorsqu'on fond dans une capsule d'argent de la potasse caustique additionnée d'un peu d'eau, et qu'on ajoute peu à peu de l'acide pipérique, le mélange brunit et il se dégage de l'hydrogène : il y a formation d'acides acétique, oxalique et protocatéchique (Strecker).

L'acide pipérique est réduit par l'amalgame de sodium, avec production d'acide hydropipérique, $C^{24}H^{12}O^{8}$. Il se comporte comme ce dernier sous l'influence du brome.

Le *sel d'ammonium*, $C^{24}H^{9}(AzH^{4})O^{8}$, cristallise en écailles.

Le *sel de potassium* présente le même caractère.

Le *sel sodique* est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*, obtenu par double décomposition, est une poudre cristalline, soluble dans 500 parties d'eau froide.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{9}AgO^{8}$, est un précipité blanc.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{24}H^{10}O^{8})$, préparé au moyen du pipéronate de potassium, de l'iodure d'éthyle et de l'alcool, cristallise dans l'alcool en feuillets fusibles à 77-78 degrés (F. et M.).

II. — Acide benzoylacétique.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{8} = C^{8}H^{5}(C^{14}H^{5}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^{4} = CH^{3}.CO.CH(C^{7}H^{5}O).CO^{2}H$.

L'*éther éthylique* correspondant, $C^{4}H^{4}(C^{22}H^{10}O^{8})$, a été obtenu par Bonné, en attaquant le chlorure de benzoyle par l'éther acétylacétique sodé.

A cet effet, on dissout 1 partie d'éther acétacétique dans 7 à 8 parties d'éther sec, on ajoute 1 partie de sodium, puis 1 partie de chlorure benzoïque dissous dans l'éther. Lorsque l'odeur de ce dernier corps a disparu, on agite avec de l'eau et on évapore l'éther décanté. Le résidu est dissous dans 1 partie et demie d'alcool, précipité par l'eau et lavé.

C'est un liquide épais, ayant pour densité 1,14 vers 20 degrés, décomposable à la distillation en plusieurs corps : oxyde de carbone, acide carbonique, acide et éther benzoïques, etc. Bouilli avec de la potasse alcoolique, ou même avec de l'eau, il se décompose en acides benzoïque et acétique, alcool, gaz carbonique, méthylphénylacétone, benzoylacétone. Il s'unit à la phénylhydrazine, à l'acétate neutre de cuivre (James).

III. — Acide phénylparaconique.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^8$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^4 = C^6H^5.CH.CH(CO^2H).CH^2$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{C\text{———————}CO.}$$

C'est le produit principal de la préparation de l'acide isophénylcrotonique (voy. ce mot).

Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles groupées, très brillantes, fusibles à 99 degrés. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Après dessiccation à 100 degrés, il fond à 121 degrés ; refroidi après fusion dans un tube capillaire, il fond à 106 degrés seulement ; mais, si on y projette alors une parcelle d'acide solide, il se concrète de nouveau pour ne plus entrer en fusion qu'à 121 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^9BaO^8 + 3Aq$, se dépose à l'évaporation en cristaux incolores, brillants.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^9CaO^8 + H^2O^2$, cristallise en feuilles de fougère. Chauffé à 140 degrés, il perd de l'acide carbonique et se convertit en isophénylcrotonate de calcium, $C^{20}H^9CaO^4$.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^9AgO^8$, est un précipité blanc, floconneux, inaltérable à la lumière.

Lorsqu'on fait réagir à chaud la baryte en excès sur l'acide phénylparaconique, on obtient du phénylitamalate de baryum :

$$C^{22}H^{10}Ba^2O^{10} + 2H^2O^2,$$

ce qui démontre que l'acide phénylparaconique est un acide lactonique donnant des phénylitamalates ayant pour formule générale : $C^{22}H^{10}M^2O^{10}$ (Jayne).

L'*éther phénylparaconique*, traité en solution éthérée par le sodium, dégage de l'hydrogène et fournit le sel sodique du phénylitaconate acide d'éthyle, lequel, à la saponification, donne de l'acide phénylitaconique, $C^{22}H^{10}O^8$, en atomes :

$$C^{11}H^8O^4 = C^6H^5.CH:C\begin{cases}CO^2H\\CH^2.CO^2H,\end{cases}$$

acide bibasique, qui fond à 172 degrés et qui se transforme en anhydride à 181 degrés (Leoni).

IV

ACIDES $C^{24}H^{12}O^{8}$.

I. — Acide acétophénonacétylacétique.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{4} = CH^{3}.CO.CH(CO^{2}H).CH^{2}.CO.C^{6}H^{5}$.

L'*éther éthylique* se forme lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'éther acétacétique sodé avec de l'acétophénone monobromée (Paal).

On laisse reposer, pendant quelques heures, l'éthyléther avec un peu plus d'un équivalant de potasse, dans une solution aqueuse à 2 pour 100; on reçoit le produit filtré dans de l'acide sulfurique très dilué et on agite avec de l'éther.

L'*acide méthylbenzoylacétylacétique*, ainsi préparé, est en cristaux fusibles à 130-140 degrés. Il est peu stable, car il se décompose lentement à froid, rapidement à chaud, en acide carbonique et acétophénone.

Bouilli avec la potasse alcoolique, son éther engendre de l'acide méthylphénylfurfurane-carbonique, $C^{24}H^{10}O^{6}$.

II. — Acides méthylphénylparaconiques.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH.CH(CO^{2}H).CH.CH^{3}$ (O du premier CH lié par O———CO au second CH)

Syn. — *Acide phénylhomoparaconique.*

Lorsqu'on fait réagir l'aldéhyde benzoïque sur le pyrotartrate de sodium, en présence de l'anhydride acétique, comme dans la préparation de l'acide phénylparaconique, il se forme deux acides méthylés, α et β, et, en outre, un peu d'acide cinnamique.

1° *Acide* α.

Il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles, et dans l'alcool aqueux en beaux cristaux brillants (Penfield), qui appartiennent au type clinorhombique offrant des faces octaédriques (Liebmann) ($\beta = 65°,26$). Il fond à 177 degrés (P.). Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il donne avec les bases deux séries de sels : des méthylphénylparaconates, $C^{24}H^{11}MO^{8}$, et des méthylphénylitamalates, $C^{24}H^{12}M^{2}O^{10}$. Chauffé au delà de son point de fusion, il se décompose avec un vif dégagement de gaz carbonique, et il distille, comme produit principal, un carbure bouillant à 176-177 degrés;

$C^{20}H^{12}$, sans doute identique avec le phénylbutylène, obtenu par Aronheim en faisant réagir l'iodure d'allyle sur le chlorure de benzyle. Il se produit, en outre, de l'acide α-méthylisocrotonique, un lactone et du méthylnaphtol, fusible à 89 degrés (L.).

Il ne s'unit pas au brome, ni à l'acide bromhydrique (L.).

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^{11}BaO^{8} + Aq$, qui est assez soluble, cristallise facilement (L.).

Le *sel de calcium* présente les mêmes caractères.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{11}AgO^{8}$, se dépose en petits cristaux lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à une solution aqueuse d'acide, saturée par l'ammoniaque (P.).

2° *Acide β.*

On le sépare de son isomère par des cristallisations fractionnées : il est moins soluble dans l'eau et plus solide dans l'alcool aqueux (L.). Il cristallise en prismes clinorhombiques, avec une forme tabulaire ($\beta = 82°,15$). Il fond à 124°,5.

Il s'unit à l'acide bromhydrique, saturé vers zéro, pour former le composé d'addition, $C^{24}H^{13}BrO^{8}$, signalé par Penfield. A la distillation, il donne un phénylbutylène, qui bout à 181 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^{11}BaO^{8}$, est en cristaux brillants, anhydres.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{11}CaO^{8} + 2Aq$, est en cristaux blancs, aiguillés, assez solubles.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{11}AgO^{8}$, se dépose par le refroidissement en petits cristaux durs (L.).

V

ACIDE DÉHYDROCHOLÉIQUE.

Équiv... $C^{50}H^{38}O^{8}$.
Atom... $C^{25}H^{38}O^{4}$.

Obtenu par Latschinow en oxydant l'acide choléique, $C^{50}H^{42}O^{8}$, par l'acide chromique, en solution acétique.

Il est en tables brillantes, fusibles à 182-183 degrés.

Le *sel de calcium* est un précipité gélatineux, moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*, $C^{50}H^{37}BaO^{8} + 3Aq$, cristallise dans l'alcool en aiguilles peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à chaud dans l'alcool.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^8$.

Arnst et Zincke. — Acide dichloracéto-oxyhydrindène-carbonique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 456.

Babo et Keller. — Découverte de l'acide pipérique. *Jahresb. der Chem.*, 413 (1857).

Baeyer et Homolka. — Sur la quinisatine et l'acide quinisatique. *Soc. chim.*, XLII, 484; XLIV, 141.

Beck et Will. — Contribution à l'étude de l'ombelliférone : acide p-méthoxylcoumarinique. *Soc. chim.*, XLVII, 717.

Beyer et Claisen. — Introduction des radicaux acides dans les acétones : acide benzoylpyruvique. *Soc. chim.*, XLIX, 289.

Bonné. — Dérivés de l'éthyldiacétate de sodium : acide benzoylacétylacétique. *Soc. chim.*, XXII, 459.

Bulöw et Fischer. — Préparation de l'éther benzoylacétylacétique. *Soc. chim.*, XLVI, 33.

Fittig et Mielch. — Recherches sur l'acide pipérique et sur ses produits d'oxydation. *Soc. chim.*, XII, 389.

Hantzsch. — Sur l'acide oxyméthylcoumarilique. *Berichte der Deuts. chem. Gesells.*, XIX, 2928.

Ikuta. — Action de l'éther acétylacétique sur les quinons : synthèse de dérivés benzofurfuraniques. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 819.

Jayne. — Sur le phénylbutyrolactone et l'acide phénylparaconique. *Soc. chim.*, XL, 127.

Latschinow. — Sur les acides de la bile et leurs dérivés. *Soc. chim.*, XLVI, 489, 490, 491.

Leoni. — Éther phénylparaconique et acide phénylitaconique. *Soc. chim.* [3], IV, 46; IV, 501.

Liebmann. — Acides méthylphénylparaconiques. *Soc. chim.* [3], IV, 47.

Paal. — Dérivés de l'acétophénone-acétylacétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLII, 541; XLIII, 626; XLV, 614.

Penfield. — Sur l'acide phénylhomoparaconique. *Soc. chim.*, XL, 130.

Strecker. — Sur le dédoublement de l'acide pipérique par l'hydrate de potasse : acide pipérique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIII, 233.

CHAPITRE VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^8$.

I

ACIDES $C^{20}H^6O^8$.

I. — Acide phtalylacétique.

Équiv... $C^{20}H^6O^8$.

Atom... $C^{10}H^6O^4 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C = CH.CO^2HO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O$ (?).

Il a été obtenu synthétiquement en 1877 par Gabriel et Michaël au moyen de l'anhydride phtalique, de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium.

Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on traite 1 partie d'acide o-benzoylacétocarbonique, $C^{20}H^8O^{10}$, par 15 parties d'acide sulfurique (Gabriel) :

$$C^{20}H^8O^{10} = H^2O^2 + C^{20}H^6O^8;$$

2° En chauffant l'éther phtalylacétacétique avec de l'acide sulfurique.

On fait bouillir au réfrigérant ascendant, pendant vingt-quatre heures, 5 parties d'anhydride phtalique, 10 parties d'anhydride acétique et 1 partie d'acétate de sodium desséché ; le mélange devient brun. On distille environ les deux tiers de l'anhydride acétique, on ajoute au résidu encore chaud cinq fois son volume d'acide acétique glacial ; le précipité est lavé à l'acide acétique, puis dissous dans la nitrobenzine, qui l'abandonne à l'état cristallin. Les eaux mères retiennent un corps jaune, résineux.

L'acide phtalylacétique cristallise dans la nitrobenzine en longues aiguilles, dans l'alcool en cristaux mal définis, fondant à 243-246 degrés en se décomposant. D'après Roser, qui envisage l'acide phtalylacétique comme un acide lactonique, le point de fusion est situé un peu au-dessus de 260 degrés, et la décomposition a lieu à 276 degrés.

Il est à peine soluble dans l'eau bouillante, dans la benzine chaude et dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique glacial. Il se dissout également sans altération dans la soude diluée ; mais en présence d'un excès d'alcali, la solution n'est plus précipitable par l'acide chlorhy-

drique ; par le repos, ou mieux par le frottement, il se dépose de l'acide o-benzoylacétocarbonique, corps qui résulte de la fixation de deux molécules d'eau :

$$C^{20}H^6O^8 + 2H^2O^2 + C^{20}H^{10}O^{12}.$$

Cet acide bibasique donne à l'ébullition ou par fusion de l'acide acéto-phénone-o-carbonique, $C^{18}H^8O^6$:

$$C^{20}H^{10}O^{12} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{18}H^8O^6.$$

Soumis à la distillation dans le vide, l'acide phtalylacétique perd une molécule d'acide carbonique et se transforme en anhydride acétylbenzoïque.

Une solution acétique d'acide phtalylacétique, additionnée de brome sec, fournit un dérivé monobromé ; avec le brome humide, il y a dégagement d'acide carbonique, et la solution, évaporée au bain-marie, laisse un corps huileux, soluble dans l'alcool et l'éther ; l'eau bouillante l'abandonne en aiguilles incolores, fusibles à 159°,5 ; c'est l'acide tribromacétophénone-o-carbonique, $C^{18}H^5Br^3O^6$. Le chlore fournit un produit analogue, l'acide trichloracétylbenzoïque.

En décomposant par l'acide chlorhydrique une solution d'acide phtalylacétique saturée d'ammoniaque, on obtient un précipité blanc, qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles soyeuses, fusibles à 200 degrés, la phtalylacétamide, $C^{20}H^7AzO^6$.

Traité à chaud par un excès d'acide sulfurique concentré, l'acide phtalique donne un soluté brun, avec dégagement d'acide carbonique, d'où l'acide acétique précipite un corps qui cristallise dans la nitrobenzine en fines aiguilles, la tribenzoylbenzine.

Avec l'amalgame de sodium, on obtient d'abord l'anhydride $C^{20}H^8O^8$, puis l'acide $C^{20}H^{10}O^{10}$.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^5AgO^8$, se prépare en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution d'acide phtalylacétique neutralisé par l'ammoniaque. C'est un précipité blanc, gélatineux, qui devient peu à peu pulvérulent.

II. — Acide αγ-dicétohydrindène-β-carbonique.

Équiv... $C^{20}H^6O^8$.

Atom... $C^{10}H^6O^4 = C^6H^4{<}^{CO}_{CO}{>}CH.CO^2H$.

En traitant l'acide phtalylacétique par une solution alcoolique d'éthylate de sodium, on pouvait croire qu'il fixerait une molécule d'eau pour se transformer en acide o-carboxylbenzoylacétique, $C^{20}H^8O^{10}$, en atomes :

$$C^{10}H^8O^5 = C^6H^4{<}^{CO.CH^2.CO^2H}_{CO^2H.}$$

Si cette fixation des éléments de l'eau a lieu, elle n'est que transitoire, car

on n'obtient qu'un produit de déshydratation, constituant l'acide αγ-dicétohydrindène-β-carbonique à l'état de sel disodique, $C^{20}H^4Na^2O^8$, en atomes :

$$C^{20}H^4Na^2O^4 = C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle CNa.CO^2Na.$$

Décomposé par l'acide chlorhydrique étendu, ce sel disodique se dédouble en gaz carbonique et en αγ-dicétohydrindène, $C^{18}H^6O^4$, corps fusible à 129-131 degrés, déjà décrit par Wislicenus.

Au lieu de traiter ce sel par les acides, si on fait réagir sur lui l'éther méthyliodhydrique, en solution dans l'esprit de bois, on obtient le β-diméthyl-αγ-dicétohydrindène, $C^{18}H^4(C^2H^3)^2O^4$, en atomes :

$$C^9H^4(CH^3)^2O^2 = C^6H^4 < \begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix},$$

corps qui bout à 250 degrés et fond à 107-108 degrés (Gabriel et Neumann).

Ces réactions permettent de passer des dérivés phtaliques aux dérivés de l'αγ-dicétohydrindène.

II

ACIDES $C^{22}H^8O^8$.

ACIDE PHTALYLPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^8O^8$.

Atom... $C^{11}H^8O^4 = C^6H^4 < \begin{smallmatrix}C = CH.CH^2.CO^2H\\CO\end{smallmatrix} > O$ (?).

Obtenu synthétiquement par Michaël et Gabriel au moyen des anhydrides phtaliques et propioniques, en présence du propionate de sodium. On opère comme pour l'acide phtalylacétique:

$$C^{16}H^4O^6 + C^{12}H^{10}O^6 = C^6H^6O^4 + C^{22}H^8O^8.$$

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 245-248 degrés. Une solution froide de soude le transforme par hydratation en acide benzoylpropiocarbonique, $C^{22}H^{10}O^{10}$; à chaud, un excès d'alcali le dédouble en gaz carbonique et acide propiophénone-carbonique, $C^{20}H^{10}O^6$. Réduit par l'acide iodhydrique et le phosphore, vers 200 degrés, il se transforme en acide o-propylbenzoïque, $C^{20}H^{12}O^4$. Avec l'amalgame de sodium, on obtient d'abord l'anhydride $C^{22}H^{10}O^8$, puis l'acide $C^{22}H^{12}O^{10}$.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^7AgO^8$, est un précipité pulvérulent.

III

ACIDES $C^{24}H^{10}O^{8}$.

I. — Acide benzofurilique.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^{4}$.

(Voy. p. 1329.)

II. — Acide coumarine-propionique.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^{4}$.

Il a été préparé par Brown, d'après la méthode de Fittig et Jayne, en faisant réagir l'aldhéhyde salicylique sur l'acide pyrotartrique :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{10}H^{8}O^{8} = 2H^{2}O^{2} + C^{24}H^{10}O^{8}.$$

La solution alcaline du produit brut, débarrassée par la vapeur d'eau des produits volatils, donne par neutralisation un produit huileux, après dissolution dans l'éther ; en reprenant à nouveau par l'éther, elle fournit des cristaux acides, peu solubles, tandis qu'il reste en solution de l'acide oxyphénylméthylisocrotonique.

L'acide coumarine-propionique cristallise dans l'eau bouillante en lamelles incolores, fusibles à 171 degrés, assez peu solubles dans l'éther, plus facilement dans le chloroforme. A la distillation, il se dédouble en éthylcoumarine, identique avec celle de Perkin, et en gaz carbonique :

$$C^{24}H^{10}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{5}(C^{4}H^{5})O^{4}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^{9}BaO^{8} + 3Aq$, cristallise facilement.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{9}CaO^{8} + 5Aq$, est soluble et cristallin.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{9}AgO^{8}$, est un précipité blanc, assez soluble dans l'eau (Brown).

IV

ACIDES $C^{26}H^{12}O^{8}$.

I. — Acide cinnamylacétylacétique.

Équiv... $C^{26}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{13}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH : CH.CO.CH(CO.CH^{3}).CO^{2}H$.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{26}H^{12}O^{8})$, a été préparé par Fischer et Kuzel en attaquant l'éther acétylacétique sodé par le chlorure de cinnamyle.

Il cristallise dans la ligroïne en petites graines jaunâtres, fusibles à 40 degrés. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique étendu le saponifie, en dégageant du gaz carbonique.

Éther o-nitrocinnamylacétylacétique.

Équiv... $C^4H^4[C^{26}H^{11}(AzO^4)O^8]$.
Atom... $C^{15}H^{15}AzO^6 = C^6H^4(AzO^2).CH : CH.CH.CO.CH(CO.CH^3).CO^2.C^2H^5$.

Il se prépare au moyen du chlorure de cinnamyle nitré et de l'éther acétylacétique sodé.

Il cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, brillants, fusibles à 120°,5. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, très soluble dans le chloroforme ; il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique et dans les alcalis. Sa solution alcoolique diluée est colorée en rouge foncé par le chlorure ferrique. A l'ébullition, une lessive de soude sépare de l'acide o-nitrocinnamique, tandis que l'acide sulfurique le dédouble en gaz carbonique, alcool, acide o-nitrocinnamique, o-nitrocinnamylacétone et méthyl-o-nitrocinnamylacétone (F. et K.).

II. — Acide de Michaël.

Équiv... $C^{26}H^{12}O^8$.
Atom... $C^{13}H^{12}O^4$.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{26}H^{12}O^8)$, a été obtenu par Michaël en traitant une solution alcoolique d'éther cinnamique par l'éther méthylacétique sodé :

$$C^4H^4(C^{18}H^8O^4) + C^4H^4(C^8H^5NaO^6) = C^4H^5NaO^2 + C^4H^4(C^{26}H^{12}O^8).$$

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 140-141 degrés. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'éther anhydre, assez soluble dans l'alcool. Il se comporte comme un acide monobasique.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{15}AgO^8$, est en petits prismes insolubles dans l'eau.

V

ACIDES $C^{60}H^{46}O^8$.

ACIDE ÉCHICÉRIQUE.

Équiv... $C^{60}H^{46}O^8$.
Atom... $C^{30}H^{46}O^4$.

D'après Jobst et Hesse, il prend naissance, sous l'influence du sodium, lorsqu'on abandonne au contact de l'air une solution d'échicérine dans l'essence

de pétrole bouillant à 80 degrés. On laisse le tout en contact pendant plusieurs mois, en chauffant de temps à autre à 60 degrés ; on chasse le pétrole, on reprend le résidu par de l'acide sulfurique étendu : il se sépare un acide à aspect gras, à odeur butyrique, qu'on traite par l'eau bouillante, tant que l'odeur butyrique est manifeste ; on reprend par l'éther, auquel on enlève le nouvel acide par une lessive de soude.

L'acide échicérique, mis en liberté par un acide, se dépose de sa solution éthérée sous forme d'une masse amorphe, soluble dans l'alcool et dans le chloroforme, fusible au delà de 100 degrés.

Les sels sont mal définis (J. et H.).

VI

ACIDE ÉLÉMIQUE.

Équiv... $C^{70}H^{56}O^{8}$.
Atom... $C^{35}H^{36}O^{4}$.

Il a été trouvé par Buri dans les eaux mères de la préparation de l'amyrine, principe cristallisable de la résine élémi (*Canarium commune*).

Il est sous forme de petits cristaux brillants, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutés dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Le *sel de potassium* a pour formule :

$$C^{70}H^{55}KO^{8} + 18H^{2}O^{2}.$$

Le *sel d'argent* est anhydre (B.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{8}$.

Brown. — Action de l'aldéhyde salicylique sur l'acide pyrotartrique. *Soc. chim.* [3], IV, 94.
Bulöw. — Sur l'éther phtalylacéto-acétique. *Soc. chim.*, XLII, 600.
Bulöw et Fischer. — Préparation de l'éther benzoylacétylacétique. *Soc. chim.*, XLVI, 33.
Buri. — Acide élémique. *Jahresb. der Chem.*, 983 (1878).
Fischer et Kuzel. — Cinnamylacéto-acétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XL, 232.
Gabriel. — Constitution de l'acide phtalylacétique. *Soc. chim.*, XLIV, 568.
Gabriel et Michaël. — Action des agents déshydratants sur les anhydrides d'acides : acide phtalylacétique. *Soc. chim.*, XXIX, 53 ; XXX, 564.
— Acide phtalylpropionique. *Ibid.*, XXXV, 95.
Gabriel et Neumann. — Transformation des dérivés phtaliques en dérivés de l'$\alpha\gamma$-dicétohydrindène. *Soc. chim.* [3], IX-X, 841.
Hesse et Jobst. — Recherches sur l'écorce de Dita : acide échicérique. *Soc. chim.*, XXV, 232.

CHAPITRE VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^8$.

I

ACIDES $C^{24}H^8O^8$.

Les corps qui répondent à cette formule sont les acides naphtaline-dicarboniques, qui sont bibasiques. Ils ont été décrits précédemment (voy. p. 1332). On ne connaît d'acides à fonction mixte que parmi leurs homologues supérieurs.

I. — Acide dioxyphénylbenzoïque.

Équiv... $C^{26}H^{10}O^8 = C^{26}H^6(\underline{H^2O^2})^2O^4$.
Atom... $C^{13}H^{10}O^4 = OH.C^6\overline{H^4}.C^6H^3(OH).CO^2H$.

Syn. — *Acide di-p-oxydiphényl-o-carboxylique.*

Il a été préparé par Schmidt et Schultz en chauffant à 250 degrés le diphénylacétone avec de l'acide sulfurique, ce qui donne l'acide diphénylacétone disulfoné. On sature par la chaux et on précipite le sel calcique en additionnant d'alcool la solution aqueuse concentrée. On fond ce sel avec de la potasse, on reprend la masse fondue par l'eau, on sursature par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther.

L'acide diphénylbenzoïque est en cristaux durs, fusibles à 270 degrés; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Chauffé avec de la chaux, il perd de l'acide carbonique et fournit le γ-diphénol, $C^{24}H^{10}O^4$, corps qui cristallise en lamelles ou aiguilles groupées, fusibles à 272 degrés.

II. — Acide p-phénol-α-mandélique.

Équiv... $C^{28}H^{12}O^8 = C^{28}H^8(\underline{H^2O^2})^2O^4$.
Atom... $C^{14}H^{12}O^4 = CO^2H.C^6\overline{H^4}.CH(OH).C^6H^4.OH$.

L'anhydride méthylique, $C^{30}H^{12}O^6$, en atomes :

$$C^{15}H^{12}O^3 = C^6H^4 \overset{CH - C^6H^4OCH^3}{<}_{CO>}O,$$

a été obtenu par Nourrisson en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique une solution alcoolique d'acide anisolphtaloylique :

$$C^{22}H^{8}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{6} + H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{8}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{4}.$$

Il est en aiguilles fusibles à 116-117 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, surtout à chaud. Il est insoluble dans la lessive de soude froide, soluble à chaud.

III. — Acide diphénopropionique.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^{8} + H^{2}O^{2} = C^{30}H^{10}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^{4} + H^{2}O = (OH.C^{6}H^{4})^{2}.C(CH^{3}).CO^{2}H + H^{2}O$.

Il a été formé synthétiquement par Böttinger en introduisant une solution refroidie d'acide pyruvique dans de l'acide sulfurique concentré ; en y ajoutant alors peu à peu du phénol, il se fait un liquide rouge, qu'on abandonne à lui-même pendant quelque temps, avant de le verser sur de l'eau glacée. Il se dépose une masse amorphe, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{6}H^{4}O^{6} + 2C^{12}H^{6}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{30}H^{14}O^{8}.$$

C'est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'acétone, l'éther acétique, les alcalis étendus. A l'air sec, il se colore en rouge, pour redevenir incolore à l'air humide. Il se charbonne sans fondre au-dessus de 268 degrés, en dégageant des vapeurs jaunes, qui laissent déposer un corps cristallisable, soluble dans l'éther. Chauffé en tubes scellés, à 220 degrés, avec de l'acide chlorhydrique, il perd de l'acide carbonique, se charbonne et laisse finalement une masse noire insoluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, obtenu par double décomposition au moyen d'une solution ammoniacale et du chlorure de baryum, est un précipité blanc, amorphe, un peu plus soluble à chaud qu'à froid.

Les *sels de calcium, de plomb* et *d'argent* se préparent également par double décomposition (B.).

L'*acide dibromodiphénopropionique*, $C^{30}H^{12}Br^{2}O^{8}$, est une poudre cristalline, jaunâtre, qui prend naissance lorsqu'on traite l'acide par le brome en excès, en présence du chloroforme.

Le *dérivé diacétylé*, $2C^{4}H^{2}O^{2}(C^{30}H^{14}O^{8})$, résulte de l'action de l'anhydride acétique sur l'acide libre. La réaction commence à froid, on la termine à 100 degrés.

Le *sel de baryum* est amorphe.

L'*acide diacétodibromodiphénopropionique* se prépare comme le précédent, au moyen du dérivé bibromé Il est jaunâtre, insoluble dans l'eau.

IV. — Acide dioxydiphénylbutyrique.

Équiv... $C^{32}H^{16}O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{16}O^{4} = OH.C(C^{6}H^{5}.CH^{2}).C(C^{6}H^{5}.OH).CO^{2}H$ (?).

Le nitrile de cet acide prend naissance lorsqu'on ajoute 3 parties d'acétophénone dans 500 parties d'eau contenant 50 parties de cyanure rouge et 5 parties de potasse caustique.

Au bout de douze heures, on recueille le précipité qu'on fait cristalliser dans la benzine, puis on le fait bouillir avec une lessive étendue de potasse; on acidifie la solution alcaline et on épuise par l'éther.

Il est en cristaux fusibles à 99-101 degrés; l'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge (Buchka et Irish).

Le *sel de potassium*, $C^{32}H^{15}KO^{8}$ (à 100 degrés), cristallise dans l'alcool en fines aiguilles.

Le *sel de baryum* est en fines aiguilles, retenant cinq équivalents d'eau de cristallisation.

Le *nitrile*, $C^{32}H^{15}AzO^{4}$, est en aiguilles déliées, solubles dans l'acide sulfurique avec une coloration d'un rouge violacé, qui disparaît par une affusion d'eau. Comme on l'a vu [plus haut, il est saponifié par les lessives alcalines étendues; bouilli pendant plusieurs heures avec de la potasse concentrée, il se scinde en ammoniaque, acétophénone et acide benzoylformique, qui se transforme par oxydation en acide phénylglyoxylique (B. et I.).

BIBLIOGRAPHIE

des acides $C^{2n}H^{2n-16}O^{8}$.

Böttinger. — Introduction des phénols dans les acides acétoniques de la série grasse. *Soc. chim.*, XLII, 641.
Buchka et Irish. — Action du ferricyanure de potassium sur l'acétophénone : acide dioxydiphénylbutyrique. *Soc. chim*, XLVIII, 383.
Nourrisson. — Acide anisophtaloylique. *Soc. chim.*, XLVI, 205.
Schmidt et Schultz. — Sur les diphénols : acide dioxyphénylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXII, 534.

CHAPITRE VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{8}$.

I

ACIDES $C^{28}H^{10}O^{8}$.

1. — Acide p-phénolphtaloxylique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{8} = C^{28}H^{8}(\underline{H^{2}O^{2}})O^{4}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{4} = OH.C^{6}H^{4}.CO.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

Le dérivé méthylique, l'acide anisolphtaloylique, a été préparé synthétiquement par Nourrisson en appliquant la méthode de Friedel et Crafts pour préparer les acides-acétones, méthode qui consiste à condenser l'anhydride phtalique avec un carbure aromatique, en présence du chlorure d'aluminium ; on peut d'ailleurs remplacer le carbure par un acide ou un alcool, ou même, comme dans le cas actuel, par un éther, l'anisol, par exemple, ou le phénétol.

Acide anisolphtaloylique.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^{8} = C^{28}H^{8}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^{4} = CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CO.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

Ce composé, qui est à la fois un acide acétonique et un éther, est représenté par le schéma suivant :

-CO- OCH³
-CO²H-

Fig. 322.

On mélange 150 grammes d'anisol à 50 grammes d'anhydride et on ajoute à froid 40 grammes de chlorure d'aluminium. Lorsque la réaction est calmée, on ajoute encore 30 grammes de chlorure d'aluminium, et on chauffe pendant une heure environ au bain-marie.

La masse foncée est additionnée d'eau froide, on brasse pour obtenir un produit jaune, homogène, en chauffant légèrement. On laisse reposer, on décante l'eau, on lave longtemps le résidu et on le dissout finalement dans le carbonate d'ammoniaque. En ajoutant de l'acide chlorhydrique au soluté, l'acide organique se précipite sous forme d'une masse jaunâtre, molle, résineuse; on la sèche et on la fait cristalliser à plusieurs reprises dans le toluène.

Il cristallise dans l'eau en lamelles brillantes, et mieux encore dans le toluène. Il fond à 141-143 degrés ; il fond aussi sous l'eau bouillante, ainsi que plusieurs de ses sels insolubles. On ne peut le distiller sans décomposition. Il est fort peu soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique glacial.

Réduit dans un milieu acide, il donne un corps analogue aux lactones (voy. *Acide phénol-α-mandélique*). Chauffé au rouge avec de la limaille de zinc, il fournit de l'anthracène; chauffé à 150 degrés, avec 5 parties d'acide sulfurique, il engendre de l'oxyanthraquinon ; tandis que dans les mêmes conditions l'acide chlorhydrique le dédouble en phénol, chlorure de méthyle, acide phtalique.

Le *sel d'ammonium*, $C^{30}H^{11}(AzH^{4})O^{8}$, est en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium*, $C^{30}H^{11}NaO^{8}$, présente les mêmes caractères. Fondu avec la potasse caustique, il se dédouble en acides benzoïque et p-oxybenzoïque; ce dernier se forme évidemment par l'action de la potasse fondue sur l'acide anisique qui prend d'abord naissance.

Le *sel acide de potassium*, $C^{30}H^{11}KO^{8}+C^{30}H^{12}O^{8}$, est en mamelons très solubles dans l'eau.

Le *sel neutre* n'a pu être préparé.

Le *sel de calcium*, $C^{30}H^{11}CaO^{8}+H^{2}O^{2}$, est en aiguilles microscopiques, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{11}BaO^{8}+2H^{2}O^{2}$, est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool.

Le *sel de cuivre* est en cristaux verts, mal définis, peu solubles.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{11}AgO^{8}$, est en petits cristaux blancs, fort peu solubles.

Acide bromanisolphtaloylique.

Équiv... $C^{30}H^{11}BrO^{8}$.
Atom... $C^{15}H^{11}BrO^{4}$.

On chauffe à 100 degrés une molécule de brome avec l'acide anisolphtaloylique, en présence d'un peu d'acide acétique.

Il est en aiguilles courtes, fusibles à 194-196 degrés. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud et dans le chloroforme. Il se dissout facilement dans les lessives alcalines, même à froid (N.).

Acide phénétolphtaloylique.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^{8} = C^{28}H^{8}(C^{4}H^{6}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{16}H^{14}O^{4} = C^{2}H^{5}O.C^{6}H^{4}.CO.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

FIG. 323.

A un mélange d'anhydride phtalique et de phénétol, on ajoute à froid du chlorure d'aluminium, ce qui provoque une vive réaction. Le produit traité par l'eau est épuisé par le carbonate d'ammonium, tant que les solutions précipitent par l'acide chlorhydrique; le précipité est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, puis dans le toluène bouillant.

Il est en cristaux peu solubles dans l'eau bouillante, dans laquelle il fond, solubles dans l'alcool, surtout à chaud (Grande).

La solution aqueuse et neutre du sel d'ammonium précipite les solutions métalliques.

Il se comporte comme un acide monobasique.

Les *sels de potassium, de calcium* et *d'argent* cristallisent à l'état anhydre. Le *sel de baryum* retient cinq équivalents d'eau de cristallisation. Il a donc pour formule :

$$C^{32}H^{13}BaO^{8} + 5\,Aq.$$

II. — ACIDE DE BURCKHARDT.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{8} = C^{28}H^{6}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{4} = OH.C^{10}H^{6}.CO.C^{2}H^{2}.CO^{2}H$.

Acide acétonique et phénolique qui se forme en même temps que l'acide $C^{48}H^{18}O^{10}$ et son anhydride $C^{48}H^{16}O^{8}$, lorsqu'on chauffe à 160 degrés l'anhydride maléique avec l'α-naphtol, en présence du chlorure de zinc. La liqueur alcoolique filtrée de la préparation de l'anhydride est évaporée, on reprend le résidu par l'eau acidulée et on agite avec l'éther. La solution éthérée laisse à l'évaporation un résidu qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant (B.).

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles microscopiques, fusibles à 90 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique, insolubles dans la benzine et le sulfure de carbone.

II

ACIDES $C^{30}H^{12}O^{8}$.

I. — Acide β-phénylombellique.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^{8} = C^{30}H^{8}(H^{2}O^{2})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{3}.C(C^{6}H^{5}).CO^{2}H$.

C(C⁶H⁵):CH CO²H
1
6 2 OH
5 3
4
OH

Fig. 324.

On ne connaît que l'anhydride, la β-*phénylombelliférone*,

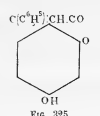


Fig. 325.

obtenue par Pechmann et Duisberg en traitant par l'acide sulfurique un mélange de résorcine et d'éther benzoylacétique :

$$C^{12}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{4}(C^{18}H^{8}O^{5}) = H^{2}O^{2} + C^{4}H^{4}(H^{2}O^{2}) + C^{30}H^{10}O^{6}.$$

Cet anhydride cristallise dans l'alcool dilué en lamelles incolores, fusibles à 244 degrés. Il est soluble dans l'acide sulfurique avec une fluorescence bleue ; la solution alcaline n'est pas fluorescente.

II. — Acide de Fraude.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CO.C^{6}H^{3}(CH^{3}).OH$.

Le dérivé monobromé de cet acide acétonique a été obtenu par Fraude en traitant par une solution acétique de 6 parties de brome une solution alcoolique d'o-crésolphtaléine ; après quelques jours de repos, il se fait un précipité qu'on lave à l'éther et qu'on reprend par de l'alcool à chaud.

Il est en petits cristaux fusibles à 228 degrés, solubles sans coloration dans les lessives alcalines étendues. Il est soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther.

Chauffé à 140 degrés avec de l'acide sulfurique en excès, il se transforme intégralement en méthylbromoxyanthraquinon; avec la résorcine, il donne à chaud un produit que la soude dissout avec une couleur d'un rouge foncé.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{10}BaBrO^{8}$, se dépose par évaporation en petits cristaux jaunes.

Le *chlorure de bromophtaléine*, $C^{30}H^{10}BrClO^{6}$, prend naissance lorsqu'on chauffe à 120 degrés le corps précédent avec le perchlorure de phosphore. En traitant le produit brut par l'éther et en versant la solution éthérée dans l'eau, il se sépare un liquide huileux qui se solidifie et qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique. Ce chlorure fond à 208-210 degrés. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique.

III

ACIDES $C^{38}H^{20}O^{8}$.

ACIDE DIANISYLPENTYLÉNIQUE.

Équiv... $C^{38}H^{20}O^{8}$.

Atom... $C^{19}H^{20}O^{4} = \begin{matrix} CH^{3}O\ C^{6}H^{4}.CH^{2}.C.CO^{2}H \\ CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CH. \end{matrix}$

Obtenu par Politis en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une dissolution alcaline d'acide dianisylpentolique, $C^{38}H^{18}O^{8}$.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 111 degrés; il est fort peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; lorsqu'il se dépose dans ce dernier dissolvant, il en retient une molécule et se dépose sous forme de petits prismes brillants.

Le *sel de calcium*, $C^{38}H^{19}CaO^{8} + H^{2}O^{2}$, est un précipité floconneux, soluble dans l'alcool bouillant.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{8}$.

BURCKHARDT. — Dérivés de l'α-naphtol et de l'anhydride maléique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVIII, 2868.

DUISBERG et PECHMANN. — Combinaison des phénols avec les éthers acétylacétiques : acide β-phénylombellique. *Soc. chim.*, XLII, 590.

GRANDE. — Acide phénétolphtaloylique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 134.

NOURRISSON. — Acide anisolphtaloylique. *Soc. chim.*, XLVI, 208.

POLITIS. — Action de l'aldéhyde anisique sur l'acide succinique. *Soc chim.* [3], IV, 51.

CHAPITRE IX

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{8}$.

I

ACIDES $C^{28}H^{8}O^{8}$.

ACIDE DE PERKIN.

Équiv... $C^{28}H^{8}O^{8}$.
Atom... $C^{14}H^{8}O^{4}$.

D'après Perkin, lorsqu'on distille rapidement un mélange d'acide salicylique et d'anhydride acétique, on obtient un dérivé $C^{28}H^{8}O^{6}$, qui cristallise dans l'alcool en longues tablettes, fusibles à 192 degrés, que la potasse alcoolique transforme à l'ébullition en un acide ayant pour formule $C^{28}H^{8}O^{8}$.

Ce corps, mis en liberté par un acide, est sous forme d'un précipité volumineux, qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 275 degrés, distillables presque sans décomposition.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{7}AgO^{8}$, est un précipité gélatineux, qui cristallise peu à peu. Il est à peine soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le laisse déposer en petites aiguilles transparentes.

II

ACIDES $C^{30}H^{10}O^{8}$.

I. — Acide de Zincke.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH(-O-CO(?)).C^{6}H^{3}.CO^{2}H$.

Obtenu par Zincke en réduisant l'acide benzoylisophtalique, $C^{30}H^{10}O^{10}$, par le zinc et l'acide chlorhydrique.

Il cristallise en beaux prismes fusibles à 206 degrés. C'est un anhydride acide qui appartient à la série *méta*.

II. — Acide de Weber.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{15}H^{30}O^{4}$.

On réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique l'acide benzoyltéréphtalique, ce qui fournit l'acide benzhydryltéréphtalique, $C^{30}H^{12}O^{10}$, dont l'anhydride doit être isomère avec le précédent et appartenir à la série *para*.

III. — Acide benzyl-o-carbonique.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{5}.C^{2}O^{2}.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

Il a été obtenu par Graebe en oxydant l'acide désoxybenzoïne-carbonique. Il se présente sous deux modifications cristallisées, l'une jaune et l'autre blanche, possédant le même poids moléculaire, mais différentes par leurs points de fusion et par leur solubilité.

Par cristallisation à basse température, le mélange des deux variétés, ou même l'acide jaune, se transforme intégralement en acide incolore; le contraire a lieu à une température de 120-150 degrés. La dissolution dans les alcalis ou les carbonates alcalins fournit des sels correspondant aux deux modifications; mais, sous l'influence de la chaleur, les sels blancs deviennent jaunes.

Les deux variétés fournissent un seul et même *éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{30}H^{10}O^{8})$, fusible à 71 degrés, toujours coloré en jaune, même lorsqu'on le prépare à basse température avec le sel d'argent blanc et l'iodure d'éthyle.

Elles donnent également une seule acétoxime incolore, fusible à 166 degrés, quelles que soient les conditions de la préparation. Ce composé peut être transformé en dioxime et en hydrazone.

D'après ces faits, Graebe admet que les deux variétés de l'acide benzyl-o-carbonique constituent un cas d'isomérie stéréochimique exprimé par les schémas atomiques suivants :

```
     C6H5    O                 C6H5    O
        \   //                    \   //
          C                         C
          |                         |
          C                         C
        /   \\                    //   \
CO2H.C6H4    O                 O        C6H4.CO2H.
```

III

ACIDES $C^{32}H^{12}O^{8}$.

ACIDE DIBENZOYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^{4} = (C^{6}H^{5}.CO)^{2}.CH.CO^{2}H$.

L'éther éthylique correspondant se forme lorsqu'on verse goutte à goutte 3 parties de chlorure de benzoyle dans un mélange de 4 parties d'éther benzoylacétique et 0,6 de sodium, le tout dissous dans l'alcool absolu. Il se sépare immédiatement du chlorure de sodium; en chassant l'éther, il reste une huile épaisse, l'éther dibenzoylacétique, qu'on décompose à l'ébullition par une solution alcoolique de potasse; on précipite ensuite par l'acide sulfurique étendu (Baeyer et Perkin).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fines, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans la benzine et dans l'éther.

Bouilli avec de l'acide sulfurique dilué, il se dédouble en gaz carbonique, acide benzoïque et acétophénone :

$$C^{32}H^{12}O^{8} + H^{2}O^{2} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4} + C^{16}H^{8}O^{2}.$$

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, il reste un produit qui, lavé au carbonate sodique et à l'eau, cristallise dans l'alcool méthylique en lames rhombiques, fusibles à 81 degrés et distillant sans décomposition à 200 degrés: c'est le dibenzoylméthane, $C^{30}H^{12}O^{4}$:

$$C^{32}H^{12}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{30}H^{12}O^{4}.$$

Il donne le même produit à la distillation sèche.

La solution aqueuse est colorée en rouge sale par le perchlorure de fer.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{11}AgO^{8}$, est blanc, pulvérulent (Perkin).

IV

ACIDES $C^{34}H^{14}O^{8}$.

I. — Acide oxyisopropyldiphénylenacétone-carbonique.

Équiv... $C^{34}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{17}H^{14}O^{4}$.

$CO^2H.C$ — C — CO — C — CH
CH — C — C — CH
CH — $C.C(OH)(CH^3)^2$ — CH — CH

Fig. 326.

Il a été rencontré, avec d'autres produits, par Bamberger et Hooker dans l'oxydation du rétène-quinon, $C^{36}H^{16}O^{4}$, en atomes :

$$C^{18}H^{16}O^{2} = \begin{matrix} CO.C^6H^4 \\ | \\ CO.C^6H^2(CH^3)(C^3H^7). \end{matrix}$$

On dissout 10 grammes de quinon dans 35 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on verse le soluté vert olive dans 8 à 10 parties d'eau; la pâte semi-liquide, filtrée et lavée, est mise à bouillir dans 400 centimètres cubes de lessive de potasse à 25 pour 100 et 25 grammes de permanganate de potassium, en ayant soin de faire passer un courant de vapeur d'eau à travers le liquide. Il se fait d'abord du rétène-acétone, $C^{34}H^{16}O^{2}$, qui passe à la distillation. Après une heure d'ébullition, on décompose le permanganate non attaqué par l'alcool, on filtre, on sature par l'acide chlorhydrique et on concentre. Après refroidissement, on décante, on précipite par un excès d'acide; on reprend le précipité par la potasse et l'on additionne de permanganate la liqueur chauffée au bain-marie, jusqu'à ce qu'une fraction du liquide, sursaturée par un acide, donne un précipité jaune clair, exempt de matières résineuses. Le produit final, bien lavé à l'eau bouillante, est dissous dans la baryte; l'excès de réactif étant éliminé par l'acide carbonique, il se dépose par le refroidissement des rosettes jaunes d'un sel de baryum, fondant à 190 degrés et retenant une molécule d'eau de cristallisation.

L'acide libre est fort peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, davantage dans l'alcool et surtout dans l'acide acétique. Le permanganate de potassium le transforme en acides oxalique et diphénylacétone-dicarbonique, $C^{30}H^{8}O^{10}$.

Avec l'hydroxylamine, il y a formation d'*acide oxy-isopropyldiphénylacé-*

toxime-carbonique, $C^{34}H^{15}AzO^8$, qu'on prépare en ajoutant à une dissolution ammoniacale de l'acide du chlorhydrate d'hydroxylamine; en chauffant le tout pendant quelques heures au bain-marie, il se sépare des flocons jaunâtres, qui ne fondent pas encore à 270 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau chaude, l'éther et le chloroforme.

II. — Acide phénacylbenzoylacétique.

Équiv... $C^{34}H^{14}O^8$.

Atom... $C^{17}H^{14}O^4 = CO^2H.CH<\begin{matrix}CH^2.CO.C^6H^5\\CO.C^6H^5.\end{matrix}$

Lorsqu'on fait réagir le bromure de phénacyle, $C^{16}H^7O^2Br$, sur l'éther benzoylacétique sodé, il se fait de l'éther phénacylbenzoylacétique, que la potasse dédouble en acide benzoïque et en acide benzoylpropionique. Une solution alcoolique de potasse enlève une molécule d'eau et donne un acide non saturé, l'acide phénylacétylène-benzoylacétique; avec une solution alcoolique d'ammoniaque, on le convertit en éther diphénylpyrrolcarbonique.

Éther phénacylbenzoylacétique.

Équiv... $C^4H^4(C^{34}H^{14}O^8)$.

Atom... $C^2H^5.CO.CH<\begin{matrix}CH^2.CO.C^6H^5\\CO.C^6H^5.\end{matrix}$

On ajoute peu à peu du bromure de phénacyle dans une solution alcoolique d'éther benzoylacétique sodé, on chauffe légèrement et on verse dans l'eau le produit de la réaction. Il se précipite une huile brune, qu'on reprend par l'éther; on sèche sur du carbonate de potassium, et, à l'évaporation, il reste une masse cristalline qu'on lave avec un peu d'alcool.

Il est en cristaux fusibles à 55-58 degrés, non distillables, même dans le vide, sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, soluble à chaud, dans les dissolvants usuels. Dès la température ordinaire, une lessive étendue de potasse commence à le dédoubler en benzoate et benzoylpropionate de potassium; la présence d'un peu d'alcool favorise la saponification. Il se fait en même temps du *diphénacyle*, $C^{32}H^{14}O^4$, provenant sans doute de la décomposition d'un acide diphénacylcarbonique très instable.

Le *diphénacyle* cristallise dans l'alcool ou dans la ligroïne en prismes fusibles à 144-145 degrés, pouvant distiller sans altération; l'acide chlorhydrique concentré, vers 130 degrés, le convertit en $\alpha\alpha'$-diphénylfurfurane, corps qui dérive également de l'acide phénylacétylène-benzoylacétique.

V

ACIDES $C^{36}H^{16}O^{8}$.

ACIDE DIPHÉNYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{16}O^{8}$.
Atom... $C^{18}H^{16}O^{4} = (C^{6}H^{5}.CO.CH^{2})^{2}.CH.CO^{2}H$.

On chauffe à feu nu l'acide diphénacylmalonique, $C^{38}H^{16}O^{12}$, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique; après le refroidissement, on dissout le résidu dans la benzine chaude et on précipite par l'éther de pétrole (Kuès et Paal).

Il cristallise en petites aiguilles soyeuses, fusibles à 132-133 degrés; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Il s'unit aisément à la phénylhydrazine pour engendrer un dérivé qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches, fusibles à 164-166 degrés :

$$C^{36}H^{16}O^{8} + 2\,C^{12}H^{8}Az^{2} = 3\,H^{2}O^{2} + C^{60}H^{26}Az^{4}O^{2}.$$

Le *sel de potassium*, $C^{36}H^{15}KO^{8}$, cristallise en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau.

Le *sel sodique* présente le même caractère (K. et P.).

Le *sel ammoniacal*, en solution alcoolique, se transforme déjà à froid en acide αα-diphényldihydropiridine-γ-carbonique, $C^{36}H^{15}AzO^{4}$:

$$C^{36}H^{15}(AzH^{4})O^{8} = 2\,H^{2}O^{2} + C^{36}H^{15}AzO^{4}.$$

Acide αα-diphényldihydropiridine-γ-carbonique.

Équiv... $C^{36}H^{15}HzO^{4}$.
Atom... $C^{18}H^{15}AzO^{2} = AzH\left\langle\begin{matrix} C(C^{6}H^{5}) : CH \\ C(C^{6}H^{5}) : CH \end{matrix}\right\rangle CH.$

Obtenu par Paal et Strasser en abandonnant pendant deux ou trois jours une solution d'acide diphénacylacétique dans de l'ammoniaque alcoolique, le tout placé dans un flacon bien bouché. Il se dépose une substance incolore, cristalline, qu'on sépare de l'eau mère, et qu'on sèche dans le vide sous la cloche sulfurique. Ce corps, qui se décompose lentement à l'air humide, est très soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique concentré. La solution aqueuse, additionnée d'acide sulfurique étendu, dépose des flocons blancs d'acide αα-diphényldihydropyridine-γ-carbonique, qui, fraîchement préparés, se dissolvent dans l'acide sulfurique, mais qui perdent rapidement cette propriété et se transforment de nouveau en acide diphénacylacétique.

Le *sel ammoniacal* brunit légèrement à 240 degrés, puis fond à 270 degrés, en dégageant de l'ammoniaque et en donnant naissance à de l'acide αα-diphénylpyridine-γ-carbonique.

VI

ACIDES $C^{38}H^{18}O^{8}$.

ACIDE DIANISYLPENTOLIQUE.

Équiv... $C^{38}H^{18}O^{8}$.

Atom... $C^{19}H^{18}O^{4} = \begin{array}{l} CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CH:CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;| \\ CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CH:C.CO^{2}H. \end{array}$

Obtenu par Politis en faisant réagir l'aldéhyde anisique sur l'acide succinique, par la méthode de Fittig.

Le produit de la réaction, traité par l'eau et le carbonate sodique, est épuisé par l'éther. La solution alcaline, séparée d'une masse poisseuse, renfermant du dianisyltétrylène, donne par neutralisation un précipité formé de deux acides, l'un soluble dans l'eau bouillante, l'acide anisylcrotonique, $C^{22}H^{12}O^{6}$, l'autre insoluble, l'acide dianisylpentolique.

Ce dernier cristallise de sa solution acétique bouillante en longues aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il fond à 160 degrés, puis se décompose. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{16}H^{8}O^{4} + C^{8}H^{6}O^{8} = C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} + C^{38}H^{18}O^{8}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{38}H^{17}BaO^{8} + H^{2}O^{2}$, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ordinaire bouillant, d'où il se dépose en lames soyeuses, blanches, devenant jaunes par déshydratation.

Le *sel de calcium*, $C^{38}H^{17}CaO^{8} + 3Aq$, ressemble au précédent.

Le *sel d'argent*, $C^{38}H^{17}AgO^{8}$, est un précipité jaune clair (Politis).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{8}$.

Baeyer et Perkin. — Sur les acides benzoyl et dibenzoylacétiques. *Soc. chim.*, XLIII, 31.

Bamberger et Hooker. — Sur le rétène : acide oxyisopropyldiphénylacétone-carbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 131.

Graebe. — Acide benzyl-orthocarbonique. *Soc. chim.* [3], V, 100.

Kaph et Paal. — Sur l'acide phénacylbenzoylacétique. *Soc. chim.*, L, 463; [3] I, 645.

Kues et Paal. — Sur deux nouveaux acides acétoniques. *Soc. chim.*, XLVII, 790.

Paal et Strasser. — Synthèses des dérivés pyridiques et pipéridiques. *Soc. chim.*, XLIX, 634.

Perkin. — Action de l'anhydride acétique sur l'acide salicylique. *Journ. of the chem. Soc. of London*, XLIII, 188.

Politis. — Acide dianisylpentolique. *Soc. chim.* [3], IV, 51.

Weber. — Réduction de l'acide benzoyltéréphtalique. *Jahresb. der Chem.*, 402 (1878).

Zincke. — Sur le produit de réduction de l'acide benzoylisophtalique. *Soc. chim.*, XXIV, 313.

CHAPITRE X

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^4$.

I

ACIDES $C^{30}H^8O^8$.

I. — Acide β-anthraquinon-carbonique.

Équiv... $C^{30}H^8O^8$.
Atom... $C^{15}H^8O^4 = C^6H^4 \langle {CO \atop CO} \rangle C^6H^3.CO^2H$.

Syn. — *Acide anthraquinon-carboxylique.*

Il a été obtenu en 1874, par Weiler, en chauffant le méthylanthracène, $C^{30}H^{12}$, en solution acétique, avec de l'acide chromique. On obtient ainsi une masse cristalline, jaune, qui se sublime en belles aiguilles jaunes, fusibles à 282 degrés (non corrigé).

La décomposition pyrogénée du dicrésyléthane, $C^{32}H^{18}$, a fourni à O. Fischer un carbure identique à celui de Weiler, donnant le même acide carboxylique sous l'influence de l'acide chromique.

On obtient le même corps en oxydant l'acide β-anthracène-carbonique de Liebermann et Rath au moyen de l'acide chromique, en solution acétique :

$$C^{30}H^8O^4 + 2O^2 = C^{30}H^8O^8.$$

Pour le préparer, on dissout 1 partie de méthylanthraquinon dans 6 parties d'acide sulfurique, on ajoute 1 partie d'eau, puis, peu à peu, 2 parties et demie de permanganate de potassium. On chauffe pendant quelque temps le produit de la réaction à 110-120 degrés, on lave et on fait bouillir avec de l'ammoniaque étendue ; on filtre, on chasse l'excès d'ammoniaque et on précipite par l'acide chlorhydrique (Börnstein).

On peut aussi plus facilement dissoudre à 100 degrés 1 partie de méthylanthraquinon cristallisé dans la quantité strictement nécessaire d'acide acétique cristallisable ; on ajoute peu à peu 1 partie et demie d'acide chromique, dissous dans la plus petite quantité d'eau et additionné d'acide acétique. Après avoir chauffé pendant trois heures au bain-marie, on précipite par l'eau et on fait bouillir le précipité avec de l'acide sulfurique dilué pour éliminer le chrome, on épuise le résidu par l'ammoniaque et on précipite par un acide (Liebermann et Glock).

L'acide β-anthraquinon-carbonique cristallise dans l'alcool en prismes jaunâtres, fusibles à 282-284 degrés. Il se sublime sans décomposition à une chaleur modérée ; chauffé brusquement, il se dédouble en anthraquinon et en acide carbonique.

Il est à peine soluble dans l'eau froide, l'éther, le chloroforme, la benzine, un peu mieux dans l'alcool absolu et l'acide acétique glacial ; son véritable dissolvant est l'esprit de bois.

Chauffé à l'ébullition avec de la potasse et de la limaille de zinc, il donne la réaction caractéristique de l'anthraquinon ; il fournit ce dernier avec la chaux sodée, par suite de l'élimination d'une molécule d'acide carbonique ; sa dissolution ammoniacale, en présence de la limaille de zinc, donne de l'acide γ-anthracène-carbonique. Dissous dans l'acétate sodique et l'oxalate d'ammonium, il fournit un soluté qui n'est pas précipitable par l'acide acétique ; chauffé avec la soude, il se convertit en acide oxyanthraquinon-carbonique, $C^{30}H^{8}O^{10}$. Traité à chaud par le perchlorure de phosphore, il engendre un chlorure, $C^{30}H^{7}ClO^{6}$, qui cristallise dans la benzine en aiguilles fusibles à 147 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{30}H^{7}CaO^{8}$ (à 130 degrés), est cristallin, moins soluble que celui de l'acide anthracène-carboxylique.

Le *sel de baryum* présente les mêmes caractères (L. et R.). Il est assez soluble dans l'eau.

II. — Acide γ-anthraquinon-carbonique.

Équiv... $C^{30}H^{8}O^{8}$.
Atom... $C^{15}H^{8}O^{4}$.

Obtenu par Liebermann et Bischoff en versant peu à peu une solution d'acide chromique dans une solution acétique et bouillante d'acide γ-anthracène-carbonique.

Il cristallise en longues aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 285 degrés. Il donne avec la soude et la limaille de zinc une coloration rouge caractéristique ; ses solutions alcalines ne sont pas fluorescentes.

Le *sel de baryum* est beaucoup moins soluble que le sel correspondant de l'isomère β.

III. — Acide phénanthraquinon-carbonique.

Équiv... $C^{30}H^{8}O^{8}$.

$$\text{Atom...}\quad C^{15}H^{8}O^{4} = \begin{array}{l} CO.C^{6}H^{3}.CO^{2}H \\ | \\ CO.C^{6}H^{4}. \end{array}$$

On oxyde l'acide phénanthraquinon-carbonique par l'acide chromique, en solution acétique (Japp et Schultz).

Il possède la couleur du phénanthrène-quinon, mais il s'en distingue par la solubilité dans une lessive froide de soude et par son point de fusion élevé, supérieur à 315 degrés. Il est soluble dans une dissolution de bisulfite sodique, ce qui le distingue de l'acide phénanthrène-carbonique.

II

ACIDES $C^{32}H^{10}O^{8}$.

I. — Acide méthylanthraquinon-carbonique.

Équiv... $C^{32}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{10}O^{4} = CH^{3}.C^{14}H^{6}O^{2}.CO^{2}H$.

Il prend naissance, en même temps que le diméthylanthraquinon et l'acide anthraquinon-dicarbonique, lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps le diméthylanthracène, $C^{32}H^{14}$, avec une solution acétique d'acide chromique. On reprend le produit de la réaction par un peu de soude, et on précipite par le carbonate sodique.

Il est en flocons blancs, fusibles à 244-246 degrés ; il se sublime partiellement en petites aiguilles, solubles dans l'alcool, surtout à chaud ; il est également soluble dans l'acide acétique glacial.

II. — Acide anthracoumarique.

Équiv... $C^{32}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}\left\langle \begin{matrix} C(CH.CO^{2}H) \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^{6}H^{3}.OH$.

(C : CO : OH = 1′ : 4′ : 1′.)

Kostanecki a préparé l'anhydride correspondant, l'anthracoumarine.

Anthracoumarine.

Équiv... $C^{32}H^{8}O^{6}$.
Atom... $C^{16}H^{8}O^{3}$.

CO
O
OH
CO

Fig. 327.

On chauffe au bain-marie, pendant plusieurs heures, des quantités équimoléculaires d'acide cinnamique et d'acide m-oxybenzoïque, en présence d'un

excès d'acide sulfurique et de quelques gouttes d'acide sulfurique fumant. On précipite par l'ammoniaque étendue, puis on fait cristalliser le précipité d'abord dans la benzine, ensuite dans l'acide acétique.

Elle cristallise en aiguilles jaunâtres, qui rappellent celles de l'anthraquinon ; elle fond à 260 degrés, puis se sublime en grosses aiguilles jaunes. Elle est peu soluble dans l'alcool, auquel elle communique une belle fluorescence, qui est analogue à celle de l'éosine ; elle se dissout assez bien dans l'acide acétique chaud et dans la benzine ; les lessives alcalines la dissolvent avec une couleur jaune d'or et une fluorescence verte ; la solution sulfurique possède également une fluorescence verte.

III

ACIDES $C^{34}H^{12}O^{8}$.

ACIDE DIMÉTHYLANTHRAQUINON-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{17}H^{12}O^{4} = (CH^{3})^{2}.C^{14}H^{5}O^{2}.CO^{2}H$.

Lorsqu'on chauffe à 160-180 degrés l'acide pseudocumène-phtaloylique avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient un triméthylanthraquinon qui cristallise en petites aiguilles, fusibles à 161 degrés. Avec l'acide sulfurique fumant, on obtient l'acide ci-dessus qui cristallise en petites aiguilles, fusibles à 239-240 degrés, sublimables à une douce chaleur. Il est peu soluble dans la benzine, ainsi que dans l'alcool, même à chaud (Gresly).

IV

ACIDES $C^{36}H^{14}O^{8}$.

ACIDE DE PERKIN.

D'après Perkin, il prend naissance, à côté de l'acide $C^{36}H^{12}O^{6}$, lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium l'acide dihydrobenzoylacétique, $C^{32}H^{12}O^{8}$. Les eaux mères de l'acide $C^{36}H^{12}O^{6}$ étant évaporées à siccité, on reprend le résidu par un peu d'alcool et on ajoute de la ligroïne jusqu'à trouble persistant.

Il se dépose de petites aiguilles jaunes qui cristallisent dans un mélange d'alcool et de ligroïne en prismes fusibles à 145-150 degrés, avec dégagement d'acide carbonique.

Il est peu soluble dans la ligroïne et dans le sulfure de carbone, soluble dans les dissolvants usuels.

Bouilli avec de l'anhydride acétique, il donne un dérivé acétylé qui cristallise dans l'acide acétique à 80 pour 100 en aiguilles jaunes, fusibles à 145-150 degrés, dédoublables à la distillation en gaz carbonique et acide acétique.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{3}$.

BÖRNSTEIN. — Sur l'acide anthracène-carbonique. *Soc. chim.*, XLII, 419.

FISCHER (O.). — Action du chloral sur l'aldéhyde et sur le toluène. *Soc. chim.*, XXIII, 365.

GLOCK et LIEBERMANN. — Sur les dérivés de l'acide anthraquinon-carbonique. *Soc. chim.*, XLII, 497.

GRESLY. — Réduction et condensation de l'acide benzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLVII, 205.

JAPP et SCHULTZ. — Acides phénanthrène-carbonique et phénanthrène-quinoncarboniqu e. *Soc. chim.*, XXX, 559.

KNAPF et PAAL. — Acide phénylacétylène-benzoylacétique. *Soc. chim.*, L, 464.

KOSTANECKI. — Synthèse des anthracoumarines. *Soc. chim.*, XLIX, 538.

LIEBERMANN et BISCHOFF. — Sur un deuxième acide anthracène-monocarbonique. *Soc. chim.*, XXXV, 202.

LIEBERMAN et RATH. — Sur les acides anthracène et anthraquinon-carboxylique. *Soc. chim.*, XXIV, 216.

PERKIN (Jun.). — Acide déhydrobenzoybenzoïque. *Journ. of the Chem. Soc. of London*, XLVII, 289.

WACHENDORFF et ZINCKE. — Sur quelques dérivés méthylés de l'anthracène : acide méthylanthraquinon-carbonique. *Soc. chim.*, XXX, 400.

WEILER. — Action du méthylal sur le toluène, le chlorure de benzyle et le diphényle : acide anthraquinon-carboxylique. *Soc. chim.*, XXIII 363.

CHAPITRE XI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^8$.

I

ACIDES $C^{36}H^{12}O^8$.

I. — Acide phénanthroxylène-acétylacétique.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^8$.

Atom... $C^{18}H^{12}O^4 = \begin{matrix} C^6H^4.CO \\ | \quad\quad | \\ C^6H^4.C : C(CO.CH^3).CO^2H. \end{matrix}$

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés un mélange de phénanthrène-quinon, d'éther acétylacétique et d'ammoniaque, on obtient un éther qui fond à 184°,5-185 degrés, $C^{40}H^{26}O^8$, et qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{28}H^8O^4 + C^4H^4(C^8H^6O^6) = H^2O^2 + C^4H^4(C^{36}H^{12}O^8).$$

On obtient facilement cet éther en chauffant légèrement 100 parties de phénanthrène-quinon avec 90 parties d'éther acétylacétique et 150 centimètres cubes de solution de potasse caustique au sixième ; la réaction s'opère avec dégagement de chaleur ; on fait bouillir avec de l'eau le produit de la réaction, on lave à l'alcool la partie insoluble et on la fait cristalliser dans la benzine (Japp et Streatfield).

Ainsi obtenu, l'éther cristallise dans la benzine en aiguilles soyeuses, fondant à 185 degrés, en se décomposant. Il est soluble dans l'alcool et la benzine, surtout à chaud, et dans l'acide acétique glacial. Il s'unit directement au brome pour donner un produit d'addition, qui a probablement pour formule $C^{40}H^{16}Br^2O^8$. Réduit à froid par l'acide iodhydrique et le phosphore amorphe, il donne un produit qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 124 degrés, l'éther phénanthroxylène-isocrotonique :

$$C^4H^4(C^{36}H^{12}O^6).$$

II. — Acide β-o-oxynaphtoylbenzoïque.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^8$.

Atom... $C^{18}H^{12}O^4 = OH.C^{10}H^6.CH^2.C^6H^4.CO^2H$.

Il a été obtenu par Walder en oxydant le β-dinaphtol par une dissolution alcaline de permanganate à 3 pour 100.

On ajoute peu à peu à la solution naphtolique dans la soude diluée la quantité théorique du corps oxydant, on chauffe légèrement au bain-marie, on filtre et

on épuise le précipité par l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide aqueux ne précipite plus par l'acide chlorhydrique ; le résidu est purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool faible.

Il est en cristaux soyeux, prismatiques, fondant en brunissant vers 250 degrés. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, beaucoup plus dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, très soluble dans une lessive de soude. Fondu avec la potasse caustique, il se dédouble en β-naphtol et acide phtalique.

Il donne par réduction avec l'acide iodhydrique l'acide β-oxynaphtoylbenzoïque, $C^{36}H^{16}O^{6}$, tandis que le chlorure de zinc donne un produit de condensation qui a pour formule $C^{72}H^{22}O^{14}$. Distillé sur la chaux sodée, ou chauffé en vase clos avec ce réactif, il fournit un corps cristallisé fusible à 108 degrés. Avec la résorcine on obtient des prismes bruns, à reflet métallique vert, soluble, dans les alcalis avec une coloration rouge.

Le *sel de sodium*, $C^{36}H^{11}NaO^{8}$, est une poudre cristalline, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{11}BaO^{8} + H^{2}O^{2}$, est un précipité gélatineux, soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{11}AgO^{8}$, est un produit blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau.

L'éther méthylique, $C^{8}H^{2}(C^{36}H^{12}O^{8})$, qui résulte de l'action de l'éther méthyliodhydrique sur le sel précédent, est en prismes vitreux, fusibles à 199 degrés. On l'obtient encore en soumettant l'acide libre à un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique.

L'éther éthylique, $C^{4}H^{4}(C^{36}H^{12}O^{8})$, obtenu en traitant une solution alcoolique de l'acide par le gaz chlorhydrique, est en aiguilles satinées, fusibles à 206 degrés. Il est peu soluble dans l'éther et l'esprit de bois, très soluble dans l'alcool et la benzine chaude.

Le *dérivé acétylé*, $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{36}H^{12}O^{8})$, se prépare au moyen de l'anhydride acétique, en présence de l'acétate de sodium. Il est en cristaux acides, prismatiques, fusibles à 170 degrés. Il est soluble dans les alcalis et le carbonate d'ammonium.

III. — Acide déhydrobenzoylacétique.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^{8}$.

Atom... $C^{18}H^{12}O^{4} = \begin{matrix} C^{6}H^{5}C.\ O.\ C.C^{6}H^{5} \\ \| \qquad\quad \| \\ H.C.CO.C.CO^{2}H\ (?) \end{matrix}$

Il a été obtenu par Baeyer et Perkin en faisant bouillir pendant quelques minutes l'éther benzoylacétique :

$$2\,C^{4}H^{4}(C^{18}H^{8}O^{6}) = 2\,C^{4}H^{4}(H^{2}O^{2}) + C^{36}H^{12}O^{8}.$$

On chauffe jusqu'à 200 degrés pour chasser l'alcool, l'acide acétique et l'acétophénone, qui prennent naissance dans la réaction ; on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

Ce produit de condensation est en longues aiguilles jaunes, fusibles à 171-

172 degrés, peu solubles dans l'alcool froid et dans la ligroïne, très solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Au contact d'une lessive alcoolique de potasse, il se convertit en acide benzoylacétique, $C^{18}H^{8}O^{6}$. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration vert olive, qui devient violette à chaud. La solution ammoniacale donne avec le chlorure ferrique une coloration écarlate et avec le sulfate de fer un précipité noir violacé, tandis que la solution alcoolique est colorée en rouge orange par le chlorure ferrique.

Le brome et l'anhydride acétique n'ont aucune action sur lui. Chauffé au rouge avec la chaux sodée, il laisse dégager de l'acétophénone; la potasse alcoolique bouillante le dédouble en acétophénone, acides acétique et benzoïque; il s'unit à la phénylhydrazine.

L'amalgame de sodium le réduit avec production d'acides $C^{36}H^{12}O^{6}$ et $C^{36}H^{14}O^{8}$, tandis que le perchlorure de phosphore fournit un acide chloré, $C^{36}H^{11}ClO^{6}$.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{11}AgO^{8}$, est un précipité blanc, pulvérulent.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{36}H^{12}O^{8})$, obtenu avec le sel précédent et l'iodure d'éthyle, cristallise dans la benzine en aiguilles brillantes, fusibles à 159 degrés, peu solubles dans l'éther et la ligroïne, davantage dans la benzine, l'alcool, le sulfure de carbone (Perkin).

IV. — Acide diphénylpyrone-carbonique.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{18}H^{12}O^{4}$.

D'après Feist, l'acide déhydrobenzoylacétique doit être représenté par le schéma suivant :

O
$C^{6}H^{5}.C$ CO
HC $CHCOC^{6}H^{5}$
CO

Fig. 328.

Traité par le perchlorure de phosphore, il donne un dérivé chloré, $C^{36}H^{13}ClO^{6}$, déjà décrit par Perkin. Ce dérivé, chauffé avec de l'acide sulfurique, ne reproduit pas son générateur, mais un véritable acide monobasique, isomérique, l'acide diphénylpyrone-carbonique, que Feist représente par le schéma suivant :

O
$C^{6}H^{5}.C$ $C.C^{6}H^{5}$
HC $C.CO^{2}H$
CO

Fig. 329.

Dans la réaction, il se produit en outre une certaine quantité de diphénylpyrone, résultant de la décomposition de cet acide.

D'ailleurs, l'acide diphénylpyrone-carbonique fond à 201 degrés et se dédouble alors en gaz carbonique et diphénylpyrone, fusible à 139 degrés.

Le *sel d'ammonium* cristallise facilement.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{11}BaO^{8} + 3H^{2}O^{2}$, est également cristallisable.

Le *sel d'argent* se combine à l'azotate d'argent pour constituer un précipité caséeux qui a pour formule :

$$2C^{36}H^{11}AgO^{8} + AzAgO^{6}.$$

Traité par une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, l'acide diphénylpyrone-carbonique se transforme déjà partiellement en acide diphénylpyridone-carbonique, corps fusible à 237-240 degrés, que Feist représente par le schéma suivant :

Az
$C^{6}H^{5}.C$ $C.C^{6}H^{5}$
HC $C.CO^{2}H$
CO

Fig. 330.

Lorsqu'on chauffe vers 160 degrés l'acide déhydrobenzoylacétique avec un grand excès d'une solution alcoolique ammoniacale très concentrée, on le transforme en diphénylpyridone ; ce corps, qui fond à 267 degrés, est à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool froid, ainsi que dans les alcalis et les acides étendus.

II

ACIDES $C^{40}H^{16}O^{8}$.

I. — Acide dioxytriphénylméthane-carbonique.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^{8}$.
Atom... $C^{20}H^{16}O^{4} = (C^{6}H^{4}.OH)^{2}.C^{6}H^{4}.CH.CO^{2}H$.

Syn. — *Phénolphtaline.*

On fait bouillir la phénolphtaléine, $C^{40}H^{14}O^{8}$, avec de la limaille de zinc et de la lessive de soude. Par un refroidissement brusque, il se dépose des croûtes amorphes ; mais on obtient des cristaux aiguillés par un refroidissement lent, cristaux qui fondent à 225 degrés. Les oxydants reproduisent son générateur ; avec l'amalgame de sodium en solution acide, il y a formation de phénolphtalol, $C^{40}H^{18}O^{6}$. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration rougeâtre et production de phénolphtalidine, $C^{40}H^{14}O^{6}$; en présence d'un peu de peroxyde de manganèse, le liquide prend une teinte verte ; additionné d'eau, il cède à l'éther de la phénolphtalidéine, $C^{40}H^{14}O^{8}$ (Baeyer).

Le *dérivé diacétylé*, $2C^4H^2O^2(C^{40}H^{16}O^8)$, préparé en chauffant un mélange de phénolphtaline avec l'anhydride acétique, cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, sublimables, fusibles à 146 degrés; il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant et l'acide acétique.

Phénolphtaléine anhydre.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^6$.

Atom... $C^{20}H^{14}O^3 = O\left\langle\begin{matrix}CH^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CH.C^6H^4.CO^2H$.

Lorsqu'on traite la phénolphtaléine anhydre par la soude alcoolique et la poudre de zinc, on obtient de petites aiguilles fusibles à 214-217 degrés, solubles dans l'éther, les lessives alcalines faibles et les carbonates alcalins; la solution sulfurique, qui est jaune, puis verte, devient rouge sous l'influence de la chaleur et l'eau précipite alors des flocons rougeâtres, qui se dissolvent dans l'éther avec une fluorescence, analogue à celle de la solution ammoniacale de la fluorescéine, celle-ci n'étant autre chose que l'anhydride de la dioxyphénolphtaléine (Baeyer).

Tétrabromophénolphtaléine.

Équiv... $C^{40}H^{12}Br^4O^8$.

Atom... $C^{20}H^{12}Br^4O^4 = (OH.C^6H^2Br^2)^2.CH.C^6H^4.CO^2H$.

On réduit par le zinc et une lessive de soude la tétrabromophénolphtaléine; on peut aussi ajouter dans une solution acétique de 5 parties de phtaléine 10 parties de brome en solution acétique.

Elle se dépose dans la benzine en cristaux fusibles à 250 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le sulfure de carbone, beaucoup moins dans la benzine froide et surtout dans le chloroforme. A chaud, l'acide sulfurique la dissout et la transforme en tétrabromophénolphtalidine (Baeyer).

Le *dérivé diacétylé*, $2C^4H^2O^2(C^{40}H^{12}Br^4O^8)$, prend naissance lorsqu'on chauffe à 140 degrés la térabromophénolphtaléine avec 2 parties d'anhydride acétique. Il se dépose dans l'alcool en cristaux fusibles à 165-166 degrés (B.).

II. — Acide de Pechmann.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^8$.

Atom... $C^{20}H^{16}O^4 = \begin{matrix}OH\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}C^6H^4.OH\\C^6H^4.CO^2H.\end{matrix}\right.$

Cet acide ne paraît pas susceptible d'exister à l'état libre. Son anhydride a été obtenu par Pechmann en chauffant l'acide o-benzoylbenzoïque avec du phénol, en présence du perchlorure d'étain:

$$C^{28}H^{10}O^6 + C^{12}H^6O^2 = H^2O^2 + C^{40}H^{14}O^6.$$

MONOXYDIPHÉNYLPHTALINE.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{6}$.

Atom... $C^{20}H^{14}O^{3} = \frac{C^6H^5}{O} > C < \frac{C^6H^4.OH}{C^6H^4.CO}$.

On chauffe pendant une heure et demie, à 115-120 degrés, 1 partie de phénol avec 2 parties d'acide o-benzoylbenzoïque et 3 parties de chlorure d'étain; la masse brune, lavée à l'eau, est dissoute dans une lessive de soude et décomposée à chaud par une solution concentrée de chlorure d'ammonium: la phtaléine se sépare sous forme d'une huile brune qui se prend rapidement en masse. On chauffe pendant une journée sa solution alcoolique avec du noir lavé; on filtre, et, par une affusion d'eau, il se sépare un produit résineux, jaune rougeâtre, qui se ramollit vers 50 degrés et dont le poids est celui de l'acide employé.

En solution alcaline, il est précipité par un acide sous forme d'une poudre amorphe, incolore, fondant entre 61 et 66 degrés; sa solution éthérée, additionnée de ligroïne, jusqu'à trouble persistant, abandonne des cristaux incolores, fusibles à 155 degrés, à peine solubles dans la ligroïne, solubles dans les dissolvants usuels et dans les lessives alcalines, avec une coloration rouge violet, que la chaleur fait disparaître, sans doute par suite de la formation de sels ayant pour formule $C^{40}H^{15}MO^{8}$. La solution ammoniacale, qui est rouge, laisse déposer à l'évaporation l'anhydride sans altération. La solution sulfurique, chauffée à 100 degrés, reproduit les générateurs, phénol et acide benzoylbenzoïque; avec la potasse fondante, on obtient de l'acide benzoïque et de l'oxybenzophénone :

$$C^{40}H^{14}O^{6} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{26}H^{10}O^{4}.$$

Le *dérivé acétylé*, $C^4H^2O^2(C^{20}H^{14}O^6)$, s'obtient en faisant bouillir pendant une heure la phtaléine avec 1 partie d'acétate de sodium et 5 parties d'anhydride acétique. On évapore, on lave le résidu à l'eau, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il est en cristaux rayonnés, fusibles à 135-136 degrés. Avec le chlorure de benzoyle, à l'ébullition, on obtient un dérivé benzoylique, qui cristallise dans l'alcool en paillettes fusibles à 112-113 degrés, et qui paraît identique avec le benzoylphénol de Döbner.

Dibromoxydiphénylphtalide.

Équiv... $C^{40}H^{12}Br^{2}O^{6}$.

Atom... $C^{20}H^{12}Br^{2}O^{3}$.

Lorsqu'on fait arriver goutte à goutte dans 3 parties d'acide acétique glacial la phtaléine dissoute dans 5 parties d'alcool et additionnée de 3 parties de

brome, il se dépose peu à peu des cristaux d'un dibromure, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il est en cristaux fusibles à 196 degrés; à 120-130 degrés, l'acide sulfurique concentré le dédouble en dibromophénol et en anthraquinon. Les alcalis le dissolvent avec une coloration d'un brun violacé, qui disparaît rapidement.

Le *dérivé acétylé*, $C^4H^2O^2(C^{40}H^{12}Br^2O^6)$, cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 170-172 degrés.

III. — Acide de Pechmann.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^8$.
Atom... $C^{20}H^{16}O^4 = C^6H^3(OH)^2.CH(C^6H^5).C^6H^4.CO^2H$.

Obtenu par Pechmann en réduisant par la limaille de zinc une solution ammoniacale de benzoylrésorcine-phtaléine.

Il est en granules brillants, solubles dans l'acide acétique, fusibles à 184 degrés.

III

ACIDES $C^{44}H^{20}O^8$.

I. — Acide ortho-crésolphtalique.

Equiv... $C^{44}H^{20}O^8$.
Atom... $C^{22}H^{20}O^4 = (OH.C^6H^3.CH^3)^2.CH.C^6H^4.CO^2H$.

La phtaléine de l'orthocrésylol a été préparée par Fraude en chauffant vers 120 degrés 3 parties d'anhydride phtalique avec 2 parties de crésylol (obtenu à l'aide de l'o-toluidine) et 2 parties de tétrachlorure d'étain. Cette phtaléine, $C^{40}H^{18}O^8$, traitée par la poudre de zinc, en solution alcaline, fixe une molécule d'hydrogène :

$$C^{40}H^{18}O^8 + H^2 = C^{40}H^{20}O^8.$$

Le produit de la réaction cristallise dans l'alcool faible en petites aiguilles fusibles à 217-218 degrés. C'est un corps peu stable, qui s'oxyde lentement à l'air pour reproduire son générateur; il se dissout dans l'acide sulfurique, avec formation de crésolphtalidine; additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique concentré, cette solution se colore en vert foncé.

Le *dérivé diacétylé*, $2C^4H^2O^2(C^{44}H^{20}O^8)$, se prépare en chauffant la phtaléine avec un excès d'anhydride acétique; on traite par l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'acétone.

Poudre cristalline, blanche, fusible à 138-140 degrés (F.).

Le *dérivé dibromé*, dibromo-o-crésolphtaline, $C^{44}H^{18}Br^2O^8$, prend naissance

lorsqu'on traite la dibromo-o-crésolphtaléine par la limaille de zinc et la lessive de soude, ou encore en ajoutant 1 partie de brome dans 1 partie de crésolphtaline dissoute dans 10 parties d'alcool.

Il cristallise dans l'alcool dilué en aiguilles fusibles à 236 degrés; il se dissout dans les lessives sans coloration.

II. — Acide para-crésolphtalique.

Drewsen a obtenu l'anhydride correspondant, $C^{44}H^{18}O^{6}$, en atomes :

$$C^{22}H^{18}O^{3} = O \langle \begin{matrix} C^{6}H^{3}(CH^{3}) \\ C^{6}H^{3}(CH^{3}) \end{matrix} \rangle CH.C^{6}H^{4}.CO^{2}H,$$

en traitant à l'ébullition la p-crésolphtaléine, en solution acétique par la poudre de zinc. Une affusion d'eau précipite des flocons blancs, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, et surtout le chloroforme, qui abandonne à l'évaporation de beaux cristaux, sublimables, fusibles à 210 degrés. Il est soluble dans l'acide acétique, les alcalis et les carbonates alcalins. C'est un corps très stable à l'air, que l'acide sulfurique dissout en brun, avec élévation de température; l'eau précipite des flocons bruns, qui se dissolvent dans l'éther avec une belle fluorescence rouge vert.

CHAPITRE XII

ACIDES PAUVRES EN HYDROGÈNE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^8$.

ACIDES $C^{40}H^{14}O^8$.

I. — Chlorure de fluorescéine.

Équiv... $C^{40}H^{10}Cl^2O^6$.
Atom... $C^{20}H^{10}Cl^2O^3 = O(C^6H^3Cl)^2.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4}{O}{>}CO$.

Ce chlorure peut être considéré comme l'anhydride de l'acide dichloré, $C^{40}H^{12}Cl^2O^8$ (voy. ce corps).

Le *chlorure d'éosine*, $C^{40}H^6Cl^2Br^4O^6$, est l'anhydride de l'acide $C^{40}H^8Cl^2Br^4O^8$ (voy. *Éosine*).

II. — Acide de Lossen.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^8$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^4$.

Lorsqu'on oxyde la naphtaline par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, on obtient non seulement du dinaphtyle, mais encore un dérivé acide qu'on peut enlever par la potasse.

C'est une résine brunâtre, translucide, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle se dissout dans les alcalis avec une coloration brune. L'amalgame de sodium la transforme en un acide incolore, dont la solution alcaline s'oxyde rapidement à l'air. Les sels alcalins se déposent sous forme de croûtes amorphes, brillantes, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les autres sels, obtenus par double décomposition, sont des précipités bruns, amorphes.

La solution alcoolique de l'acide libre donne avec l'acétate de plomb, en présence de l'acide acétique, un sel plombique, qui a pour formule $C^{40}H^{12}Pb^2O^8$; avec l'azotate d'argent, le précipité a pour formule $C^{40}H^{12}Ag^2O^8$ (F. Lossen).

III. — Acide bis-dihydrosantinique.

Équiv... $C^{60}H^{34}O^{8}$.
Atom... $C^{30}H^{34}O^{4}$.

On prépare l'éther méthylique correspondant en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution de 10 grammes de santonone dans 400 centimètres cubes d'alcool méthylique; on saponifie ensuite par la baryte alcoolique.

L'acide bis-dihydrosantinique cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 215 degrés. Il est dextrogyre :

$$[\alpha]_D = +34°,46.$$

Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique glacial.

Les *sels alcalins* sont solubles dans l'eau; les autres sont insolubles.

L'*éther méthylique*, $2\,C^2H^2(C^{60}H^{34}O^{8})$, cristallise dans un mélange éthéro-alcoolique, en fines aiguilles, fusibles à 131 degrés. Il est dextrogyre :

$$[\alpha]_D = +99°,55.$$

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, surtout à chaud, ainsi que dans la benzine, l'éther acétique et l'acide acétique glacial; la ligroïne le dissout un peu à froid, abondamment à chaud (Grassi-Cristaldi, *Gazz. ch. ital.*, t. XXIII, p. 58).

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-28}O^{8}$.

ACIDES $C^{42}H^{14}O^{8}$.

I. — Acides dibenzoylbenzoïques.

Équiv... $C^{42}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{21}H^{14}O^{4} = (C^6H^5.CO^2)^2.C^6H^3.CO^2H$.

En soumettant à l'oxydation le dibenzyltoluène, $C^{42}H^{20}$, par le mélange chromique, Weber et Zincke ont obtenu trois acides organiques, dont deux sont des acides dibenzoylbenzoïques isomériques α et β.

1° *Acide α.*

Il n'a pas été obtenu à l'état cristallin. C'est un corps résineux, fusible à 80-82 degrés. Ses dérivés sont incristallisables.

Fondu avec la potasse, il fournit un acide, $C^{30}H^{10}O^{10}$, qui prend également naissance dans l'oxydation directe de l'hydrocarbure.

2° *Acide β.*

Il cristallise en petites aiguilles fusibles à 210-212 degrés, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Ses sels, qui sont peu solubles, sont cristallisables. Fondu avec la potasse, il fournit un acide, $C^{30}H^{10}O^{10}$, qui paraît isomérique avec le précédent.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{42}H^{24}O^8)$, en atomes :

$$C^{23}H^{18}O^4 = C^{21}H^{13}O^4.C^2H^5,$$

cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 107 degrés (W. et Z.).

II. — Acide hydrophtalacone-carbonique.

Équiv... $C^{44}H^{16}O^8$.
Atom... $C^{22}H^{16}O^4 = C^{21}H^{13}(OH)^2.CO^2H$.

Chauffé en solution sodique avec de la poudre de zinc, l'acide phtalacone-carbonique, $C^{44}H^{14}O^8$, fixe une molécule d'hydrogène. On isole le nouvel acide en précipitant la solution saline par l'acide chlorhydrique et en faisant cristalliser le produit dans un mélange d'alcool et d'acide acétique (Gabriel).

Il est en aiguilles incolores, microscopiques, fusibles vers 280 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{44}H^{15}AgO^8$, cristallise en aiguilles.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{44}H^{16}O^8)$, en atomes :

$$C^{24}H^{20}O^4 = C^{22}H^{15}O^4.C^2H^5,$$

se prépare en traitant une solution acétique de phtalacone-carbonate d'éthyle par la poudre de zinc ; on filtre le liquide chaud et on lave à l'eau bouillante les cristaux qui se déposent par le refroidissement.

Poudre cristalline, blanche, fusible à 211-213 degrés, que la soude transforme en une résine brune, qui se dissout dans l'eau chaude avec une couleur bleu indigo.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-32}O^{8}$.

ACIDE PHTALACONE-CARBONIQUE

Équiv... $C^{44}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{22}H^{12}O^{4} = C^{21}H^{11}O^{2}.CO^{2}H$.

L'éther éthylique de cet acide se forme, en même temps que l'o-tribenzoylène-benzine, lorsqu'on chauffe pendant deux ou trois heures, à 130-150 degrés, un mélange de 200 parties d'anhydride phtalique et autant d'acétylacétate d'éthyle avec 20 parties d'acétate de sodium fondu :

$$2C^{16}H^{4}O^{6} + 2C^{4}H^{4}(C^{8}H^{6}O^{6}) = C^{4}H^{4}(H^{2}O^{2}) + 3H^{2}O^{2} + 2C^{2}O^{4} + C^{4}H^{4}(C^{44}H^{12}O^{8}).$$

Il se dégage de l'acide carbonique et quelques produits secondaires à point d'ébullition peu élevé. La masse, d'abord violette, puis brune, est traitée à chaud par trois ou quatre fois son volume d'alcool. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux jaunes, soyeux, qu'on reprend par l'acide acétique glacial bouillant, qui laisse de côté l'o-tribenzoylène-benzine, et qui abandonne de fines aiguilles jaunes, fusibles à 209-211 degrés (Gabriel).

Le *phtalacone-carbonate de potassium*, $C^{44}H^{11}KO^{8} + H^{2}O^{2}$, se prépare ainsi qu'il suit : on dissout l'éther dans 40 parties d'acide sulfurique concentré et on chauffe la solution pendant une demi-heure au bain-marie. Après refroidissement, on précipite par l'eau et on fait cristalliser le dépôt dans l'alcool bouillant ; on le reprend par une solution alcoolique chaude de potasse caustique ; le sel potassique se dépose par le refroidissement en fines aiguilles jaunes ; l'acide libre est précipité d'une solution aqueuse par l'acide chlorhydrique.

L'acide phtalacone-carbonique cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes, microscopiques, fusibles à 280-281°,5. Il est assez soluble dans l'alcool bouillant, mais moins soluble dans l'acide acétique, même à chaud.

Chauffé pendant trois heures à 175 degrés avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés et du phosphore rouge, il se dédouble en éther iodhydrique, gaz carbonique et phtalacène, $C^{42}H^{16}$.

Traité à 180 degrés pendant deux heures par le chlorhydrate d'hydroxylamine, en solution alcoolique, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, il se convertit en *acide dioxymidophtalacène-carbonique*, corps qui cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 272-273 degrés.

Le *sel de sodium*, $C^{44}H^{11}NaO^{8} + H^{2}O^{2}$, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles jaune d'or.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES PAUVRES EN HYDROGÈNE.

BAEYER. — Sur les combinaisons des phénols avec l'acide phtalique. *Soc. chim.*, XXXV, 330.
BAEYER et PERKIN. — Sur l'acide déhydrobenzoylacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVII, 64.
DREWSEN. — Sur la phtaline du paracrésol. *Soc. chim.*, XXXVIII, 447.
FRAUDE. — Phtaléine, phtalidine et phtalidéine de l'o-crésol. *Soc. chim.*, XXXII, 544.
GABRIEL. — Dérivés du phtalacène : acide phtalacone-carbonique. *Soc. chim.*, XLIV, 564.
JAPP et STREATFIELD. — Produits de condensation du phénanthrène-quinon avec l'éther acétylacétique. *Soc. chim.*, XL, 145.
LOSSEN (F.). — Sur les produits d'oxydation de la naphtaline. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXXIV, 85.
PECHMANN. — Combinaisons des phénols avec l'acide benzoylbenzoïque : monodiphénylphtalide. *Soc. chim.* XXXVI, 87.
PERKIN (Jun.). — Acide déhydrobenzoylacétique. *Journ. of the chim. Soc. London*, XLIII, 278.
WALDER. — Acide ortho-β-oxynaphtoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XL, 143.
WEBER et ZINCKE. — Produits secondaires de la préparation du benzoyltoluène. *Soc. chim.*, XXIII, 323.

ACIDES A DIX ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

GÉNÉRALITÉS.

Les acides à dix équivalents d'oxygène appartiennent les uns à la série grasse, les autres à la série aromatique. Ils sont tantôt monobasiques et trialcooliques, comme l'acide érythroglucique, dérivant alors d'alcools tétratomiques; tantôt bibasiques et monoalcooliques, dérivant d'alcools triatomiques, comme l'acide malique et ses isomères, les acides oxymaléique et oxyitaconique, etc. On y trouve également des acides monobasiques et triphénoliques, comme l'acide gallique, l'acide pyrogallocarbonique, et ses isomères; des acides bibasiques et monophénoliques, les acides oxyuvitiques, par exemple.

D'autres acides à dix équivalents d'oxygène sont des corps aldéhydiques ou acétoniques à fonction complexe. Tel est le cas de l'acide noropianique qui est à la fois un acide monobasique, un aldéhyde monoatomique et un éther diatomique de phénol, etc.

En général, les acides à dix équivalents ne sont pas volatils; ils perdent souvent, sous l'influence de la chaleur, soit de l'eau, soit de l'acide carbonique, suivant les lois qui régissent la formation des corps pyrogénés.

CHAPITRE PREMIER

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{10}$.

I

ACIDE ÉRYTHROGLUCIQUE.

Équiv... $C^8H^8O^{10} = C^8H^2(H^2O^2)^3O^4$.
Atom... $C^4H^8O^5 = CH^2.(OH).CH.(OH).CH(OH).CO^2H$.

L'acide érythroglucique, qui est à la fois un acide monobasique et un alcool triatomique, dérive d'un alcool tétratomique, l'érythroglucine ou érythrite, $C^8H^{10}O^8$:

$$C^8H^2(H^2O^2)^4 + 2O^2 = C^8H^2(H^2O^2)^3(O^4) + H^2O^2.$$

Une solution aqueuse et concentrée d'érythrite, au contact du noir de platine, absorbe l'oxygène avec une énergie telle, que la masse devient incandescente. Avec une solution étendue, l'action est moins vive, et il se forme un acide, l'acide érythroglucique (de Luynes).

Lorsqu'on ajoute de l'acide azotique fumant dans une dissolution concentrée et chaude d'érythrite, il se manifeste une vive réaction, un dégagement de bioxyde d'azote et de gaz carbonique. A l'évaporation, il reste un résidu amorphe, gommeux d'acide érythroglucique, soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse donne avec les eaux de chaux et de baryte des précipités blancs, solubles dans l'acide acétique. Les sels sont amorphes. Traitée par l'acide acétique faible, une dissolution étendue d'érythrite ne donne guère que de l'acide oxalique (Lamparter).

Sell conseille de dissoudre 30 grammes d'érythrite dans 250 à 300 grammes d'eau, d'ajouter 15 à 20 grammes de noir de platine mêlé à de la pierre ponce, puis de chauffer le tout dans une capsule de porcelaine, jusqu'à réaction complète. On filtre, on évapore à moitié au bain-marie et on précipite par le sous-acétate de plomb; le précipité blanc jaunâtre est délayé dans de l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré; on répète au besoin plusieurs fois l'opération; bref, on obtient une solution acide incolore, qu'il ne faut pas évaporer au bain-marie, car elle développe une odeur de caramel. A l'évaporation dans le vide, il reste un liquide sirupeux, dans lequel se développent de longues aiguilles qui disparaissent très peu de temps après leur exposition à l'air.

D'après Fischer et Tafel, lorsqu'on traite l'aldéhyde glycérique (glycérose)

par l'acide cyanhydrique et qu'on saponifie le produit de la réaction par la méthode de Kiliani, il se forme un peu d'acide érythroglucique.

Le *sel de baryum*, desséché à 100 degrés, a pour formule :

$$C^8H^6Ba^2O^{10} + H^2O^2.$$

Il se forme lorsqu'on traite une solution aqueuse d'acide par l'eau de baryte. Il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de plomb*, $C^8H^6Pb^2O^{10}$ (à 160 degrés), qui est également un sel basique, est amorphe et pulvérulent.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui noircit facilement à la lumière.

II

ACIDE HYDROMALIQUE.

Équiv... $C^8H^8O^{10}$.
Atom... $C^4H^8O^5$.

D'après Kämmerer, lorsqu'on fait réagir le sodium pur sur quelques acides organiques, comme les acides citrique et malique, en l'absence de l'eau, au lieu d'employer l'amalgame de sodium et des solutions aqueuses, il y a fixation d'une molécule d'hydrogène. On dissout l'acide dans l'alcool absolu, on ajoute trois molécules de sodium en gros morceaux, puis un peu d'alcool, si le mélange devient trop épais. Après cinq ou six jours, le métal ayant disparu, on chasse l'alcool, on reprend le résidu sodique par l'eau, on passe par le sel plombique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide hydromalique, ainsi préparé, se distingue de son générateur, en ce que sa solution neutralisée donne avec le perchlorure de fer un précipité jaune.

Le *sel de chaux* est en cristaux brillants, très solubles dans l'eau.

III

ACIDE TRIOXY-ISOBUTYRIQUE.

Équiv... $C^8H^8O^{10} = C^8H^6(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^4H^8O^5 = (CH^2OH)^2 : C(OH).CO^2H$.

Lorsqu'on traite le glycérate de plomb par le brome, il y a formation de bromure de plomb et de glycérose, $C^6H^6O^6$:

$$C^6H^6Pb^2O^6 + Br^2 = 2BrPb + C^6H^6O^6.$$

Le glycérose fixe l'acide cyanhydrique pour donner un produit d'addition qui

fournit à la saponification de l'acide érythroglucique et de l'acide trioxy-isobutyrique :

$$C^6H^6O^6.C^2AzH + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^8O^{10}.$$

Comme le premier de ces acides ne se produit qu'en faible quantité et que le second est le produit principal de la réaction, le glycérose est presque complètement formé de dioxyacétone (Fischer et Tafel).

On chauffe pendant douze heures à 50 degrés et en vase clos, puis pendant douze heures à 60 degrés, 30 grammes d'acide cyanhydrique anhydre avec 250 grammes d'une solution aqueuse de glycérose, correspondant comme pouvoir rotatoire à 50 grammes de glucose ; on concentre le liquide dans le vide pour obtenir 150 centimètres cubes, qu'on refroidit dans un mélange réfrigérant et qu'on sursature de gaz chlorhydrique ; le mélange brun est abandonné pendant douze heures vers zéro, puis pendant deux jours à la température ordinaire. On l'évapore dans le vide, on dissout le résidu dans un litre d'eau et on le fait bouillir avec 450 grammes de baryte cristallisée, dissoute dans l'eau chaude. Il se fait un précipité floconneux jaune, qu'on traite à chaud par l'acide sulfurique ; on précipite l'excès de réactif par l'eau de baryte, et on neutralise à chaud par la craie pure ; le liquide filtré laisse déposer par concentration des aiguilles de trioxy-isobutyrate de calcium, ayant pour formule :

$$C^8H^7CaO^{10} + 2H^2O^2.$$

En traitant ce sel calcique par l'acide oxalique, et en évaporant le soluté, il reste un liquide sirupeux qu'on fait cristalliser dans l'alcool chaud.

L'acide trioxy-isobutyrique est en prismes incolores, fusibles à 116 degrés, se décomposant à une température plus élevée. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans la benzine et le chloroforme. Réduit par l'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés, il donne de l'acide isobutyrique.

Fischer et Tavel ont préparé les sels de sodium, de calcium, de baryum, de strontium et de plomb.

BIBLIOGRAPHIE

Fischer et Tafel. — Oxydation de la glycérine. *Soc. chim.* [3], I, 792 ; III, 141.
Kæmmerer. — Sur quelques nouveaux acides organiques. *Soc. chim.*, VIII, 102.
Lamparter. — Recherches chimiques sur quelques principes extraits des lichens : acide érythroglucique. *Soc. chim.*, V, 294.
Luynes (de). — Recherches sur l'érythrite. *Soc. chim.*, 469 (1863).
Sell. — Sur un produit d'oxydation de l'érythrite. *Soc. chim.*, V, 384.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{10}$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

D'après Hazura, les acides non saturés qui dérivent des acides gras, soumis à l'oxydation par le permanganate de potassium, en solution alcaline, fixent autant d'oxhydryles qu'ils renferment de valences libres et se convertissent en oxyacides saturés, contenant la même quantité de carbone dans leurs molécules.

D'après cela, l'acide oléique donnera de l'acide dioxystéarique :

$$C^{36}H^{34}O^4 + H^2O^2 + O^2 = C^{36}H^{36}O^8.$$

L'acide ricinolique, $C^{36}H^{34}O^6$, engendrera un acide trioxystéarique, $C^{36}H^{36}O^{10}$, etc. L'expérience confirme la règle d'Hazura.

Reste à expliquer le mécanisme en vertu duquel s'effectue la fixation des éléments de l'eau et de l'oxygène sur les corps gras non saturés. Wagner, qui a étudié l'oxydation des hydrocarbures non saturés au moyen du permanganate, admet que l'eau perd de l'hydrogène sous l'influence de l'oxydant, et que le résidu (oxhydryle) se fixe sur le corps non saturé :

$$C^{36}H^{34}O^4 + 2H^2O^2 - H^2 = C^{36}H^{36}O^8.$$

Dans cette théorie, la réaction est indépendante de l'alcalinité de la liqueur.

Saytzeff, au contraire, admet que le permanganate cède d'abord de l'oxygène au composé non saturé et que le produit oxygéné s'hydrate ensuite sous l'influence de l'alcalinité du milieu. C'est cette dernière explication qui doit être admise, d'après Hazura, car l'oxydation de l'acide chanvroléique ne réussit qu'en solution alcaline et non dans un milieu neutre, même en employant l'eau oxygénée.

Le permanganate exerce ensuite son action sur les oxyacides et tend à les transformer en acides inférieurs. On évite cet inconvénient en traitant le produit par l'acide sulfureux, dès qu'on juge que la réaction est suffisamment avancée ; on réduit l'excès de permanganate, en même temps qu'on redissout le peroxyde hydraté qui a pris naissance dans l'opération. Les oxyacides seuls qui ont pris naissance restent à l'état insoluble

En oxydant, par la méthode précédente, l'acide ricinolique, $C^{36}H^{34}O^6$, Hazura et Grüssner ont obtenu deux acides trioxystéariques isomériques, et ce résultat a été confirmé par Dieff.

ACIDES TRIOXYSTÉARIQUES.

Équiv... $C^{36}H^{36}O^{10} = C^{36}H^{34}(H^2O^2)O^8$.
Atom... $C^{18}H^{36}O^5 = C^{18}H^{33}(OH)^3O^2$.

I. — Acide trioxystéarique.

Hazura a donné ce nom à l'acide $C^{36}H^{36}O^{10}$ qui fond à 140-142 degrés et qui est à peine soluble dans l'éther. D'après Dieff, il fond à 137-140 degrés et se solidifie à 135-130 degrés.

Il est peu soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool froid, assez soluble dans l'acide acétique, l'alcool bouillant, insoluble dans la benzine, le toluène, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther de pétrole.

L'acide iodhydrique le ramène à l'état d'acide stéarique, tandis que l'anhydride acétique le convertit en un dérivé triacétylé, liquide incolore, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les sels alcalins sont solubles et cristallisables.

Le *sel de potassium* est en aiguilles assez petites, retenant un équivalent de cristallisation.

Les *sels alcalino-terreux*, ainsi que ceux des métaux lourds, sont des précipités amorphes, insolubles dans l'eau (H. et G.).

II. — Acide isotrioxystéarique.

Il est en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau chaude, davantage dans l'acide acétique, la benzine et le toluène; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone et l'éther de pétrole. Il fond à 110-111 degrés (H. et G.), à 110-114 degrés (D.). Il donne avec l'acide iodhydrique de l'acide stéarique et avec l'anhydride acétique un dérivé triacétylé semblable à celui de son isomère.

Les sels alcalins sont solubles et cristallisables.

Le *sel de potassium* est en petites aiguilles anhydres.

Le *sel sodique* est en prismes rhombiques, contenant une molécule d'eau de cristallisation.

Les *sels alcalino-terreux* et *métalliques* sont des précipités amorphes, insolubles dans l'eau (H. et G.).

D'après les faits qui précèdent, il est probable que l'acide ricinolique, retiré de l'huile de ricin, est un mélange de deux acides isomériques ayant pour formule $C^{36}H^{34}O^6$, donnant par oxydation : l'un, l'acide trioxystéarique; l'autre, l'acide isotrioxystéarique.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{10}$.

DIEFF. — Oxydation de l'acide ricinoléique. *Soc. chim.* [3], III, 904.
FISCHER et TAFEL. — Oxydation de la glycérine : acide trioxy-isobutyrique. *Soc. chim.* [3], III, 141.
HAZURA et GRÜSSNER. — Sur les acides oléiques siccatifs : acide trioxystéarique. *Soc. chim.* [3], II, 752.
LAMPARTER. — Recherches sur les principes contenus dans les lichens : acide érythroglucique. *Soc. chim.*, V, 294.
LUYNES (de). — Recherches sur l'érythrite. *Ann. chim. et phys.* [4], II, 385.
SELL. — Sur un produit d'oxydation de l'érythrite. *Soc. chim.*, V, 384.

CHAPITRE II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{10}$.

Les acides qui ont pour formule $C^{2n}H^{2n-2}O^{10}$, ou, si l'on veut :

$$C^{2n}H^{2n-4}(H^2O^2)(O^4)(O^4),$$

dérivent d'alcools triatomiques : ils appartiennent à la classe des acides-alcools bibasiques et monoalcooliques. Tels sont les suivants :

Acide tartronique	$C^6H^4O^{10}$.
— malique et isomères	$C^8H^6O^{10}$.
— oxypyrotartrique et isomères	$C^{10}H^8O^{10}$.
— adipimalique et isomères	$C^{12}H^{10}O^{10}$.
— diatérébique et isomères	$C^{14}H^{12}O^{10}$.
— subéromalique	$C^{16}H^{14}O^{10}$, etc.

Quelques-uns sont des éthers, comme l'acide méthoxyglutarique, $C^{12}H^{10}O^{10}$.
Ils prennent naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on oxyde les acides bibasiques $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, réaction analogue à celle qui consiste à passer des acides gras $C^{2n}H^{2n}O^4$ aux oxyacides $C^{2n}H^{2n}O^6$;

2° Lorsqu'on oxyde, au moyen du permanganate de potassium, certains alcools non saturés $C^{2n}H^{2n-2}O^2$:

$$C^{14}H^{12}O^2 + 8O^2 = 2C^2H^2O^4 + C^{10}H^8O^{10}.$$

Ils sont solides, non volatils, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sous l'influence de la chaleur, les uns perdent de l'eau et se transforment en acides bibasiques $C^{2n}H^{2n-4}O^8$:

$$C^8H^6O^{10} = H^2O^2 + C^8H^4O^8;$$

d'autres perdent de l'acide carbonique et se convertissent en oxyacides $C^{2n}H^{2n}O^6$:

$$C^6H^4O^{10} = C^2O^4 + C^4H^4O^6.$$

Enfin, quelques-uns, par perte d'eau, se transforment spontanément en anhydrides ou lactones :

$$C^{12}H^{10}O^{10} = H^2O^2 + C^{12}H^8O^8.$$

I

ACIDES $C^6H^4O^{10}$.

ACIDE TARTRONIQUE.

Équiv... $C^6H^4O^{10} + Aq = C^6H^2(H^2O^2)(O^4)(O^4) + Aq.$
Atom... $C^3H^4O^5 + {}^1/_2H^2O = OH.CH(CO^2H)^2 + {}^1/_2H^2O.$

SYN. — *Acide oxymalonique.*

HISTORIQUE. — FORMATION.

En oxydant méthodiquement les acides tartrique et malique, Dessaignes découvrait, dès l'année 1852, les acides tartronique et malonique. En 1857, il retrouvait l'acide tartronique parmi les produits de la décomposition spontanée d'une solution aqueuse d'acide dinitrotartrique.

L'acide tartronique prend encore naissance dans plusieurs réactions :

1° Dans l'oxydation de la glycérine par l'acide nitrique (Stadtler); ou par le permanganate de potassium à basse température (Compani, Bizzari); et, par suite, dans celle de l'acide glycérique;

2° Dans l'oxydation du glucose par la liqueur cupro-potassique (Claus);

3° Dans la décomposition, par les alcalis, de l'éther trichlorolactique, $C^4H^4[C^6H^3Cl^3O^6]$ (Pinner) :

$$C^4H^4[C^6H^3Cl^3O^6] + 5NaHO^2 = 3NaCl + 2H^2O^2 + C^4H^6O^2 + C^6H^2Na^2O^{10};$$

4° En réduisant l'acide mésoxalique par l'amalgame de sodium (Deichsel) :

$$C^6H^4O^{12} + H^2 = H^2O^2 + C^6H^4O^{10};$$

D'après cela, l'acide mésoxalique est un acide dioxymalonique (Petriew), et il existe entre les acides malonique, tartronique et mésoxalique les mêmes relations qu'entre les acides succinique, malique et tartrique;

5° En traitant l'acide bromomalonique, $C^6H^3BrO^8$, par l'oxyde d'argent; ou encore, en faisant bouillir avec de la potasse l'acide bromocyanacétique, $C^4H^2Br(C^2Az)O^4$ (Petriew) :

$$C^4H^2Br(C^2Az)O^4 + 3KHO^2 = AzH^3 + BrK + C^6H^2K^2O^{10};$$

6° Dans la saponification de l'éther chloromalonique par les alcalis (Conrad et Bischoff) :

$$2C^4H^4(C^6H^3ClO^8) + 3H^2O^2 = HCl + 2C^4H^4(H^2O^2) + C^6H^4O^{10};$$

7° Lorsqu'on maintient à 30-40 degrés une solution aqueuse d'acide dibromopyruvique, additionné d'hydrate de baryum (Grimaux) :

$$C^6H^2Br^2O^6 + 2\,H^2O^2 = 2\,HBr + C^6H^4O^{10};$$

8° Lorsqu'on chauffe à 100 degrés le carboxytartronate de sodium (Gruber):

$$C^8H^4Na^2O^{16} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^6H^2Na^2O^{10};$$

9° En faisant bouillir avec de la baryte un mélange de cyanure de potassium et d'acide glyoxylique (Böttinger) :

$$C^4H^4O^8 + C^2AzH + H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^4O^{10}.$$

PRÉPARATION.

L'éther trichlorolactique se préparant aisément au moyen du chloral, c'est ce corps qu'on emploie ordinairement pour préparer l'acide tartronique.

On dissout un peu moins de cinq molécules de soude caustique dans dix fois leur poids d'eau et l'on chauffe à 60-70 degrés, puis on ajoute peu à peu une molécule d'éther trichloré, et on maintient en digestion pendant quelque temps. On acidule par l'acide acétique, et l'on traite la liqueur encore chaude par le chlorure de baryum. Il se dépose, par le refroidissement, du tartronate de baryum, qu'on décompose par une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique; on filtre et l'on évapore au bain-marie. On opère la purification par cristallisation dans l'éther (Pinner).

La décomposition de l'acide tartrique dinitré, en solution aqueuse, ne s'opère régulièrement qu'à la température ordinaire; si la température s'élève notablement, il se manifeste une vive effervescence et l'on n'obtient plus que de l'acide oxalique. Dans le premier cas, il se dégage du gaz carbonique et de l'anhydride azoteux :

$$C^8H^4(AzO^4)^2O^{12} = C^2O^4 + Az^2O^6 + C^6H^4O^{10}.$$

En se basant sur ce qui précède, Demole propose de préparer l'acide tartronique de la manière suivante : on chauffe, au bain-marie, dans une capsule, 60 centimètres cubes d'alcool d'une densité de 0,925, puis on ajoute par petites portions 20 grammes d'acide dinitrotartrique. Lorsque le dégagement gazeux a cessé et que la cristallisation commence, on recueille les premiers cristaux, on les comprime dans du papier, on les reprend par l'eau et on évapore (Demole).

PROPRIÉTÉS.

L'acide tartronique est en prismes incolores, retenant un équivalent d'eau de cristallisation, qui se dégage à 100 degrés. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther. Il commence à se sublimer vers

110 degrés. Son point d'ébullition est difficile à déterminer : d'après Dessaignes, il fond à 175 degrés; d'après Grimaux, à 145 degrés; à 150-151 degrés (Demole); à 183 degrés (Böttinger); à 185-187 degrés (Bischoff et Conrad); au-dessus de son point de sublimation, il tend à se dédoubler en gaz carbonique, eau et glycolide (B. et C.) :

$$C^6H^4O^{10} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^4H^2O^4.$$

La chaleur de dissolution de l'acide libre est de $-3^{Cal},75$.

La chaleur de neutralisation pour la première molécule de potasse est de $+13^{Cal},77$, par la deuxième, de $+12^{Cal},48$. Avec la soude on a $+13^{Cal},75$ et $+13^{Cal},65$ (Massol).

Ainsi, les quantités de chaleur par l'acide tartronique sont supérieures à celles que dégage, dans les mêmes conditions, l'acide malonique.

Le *sel d'ammonium*, desséché sous la cloche sulfurique, a pour formule $C^6H^2(AzH^4)^2O^{10}$. Il cristallise en aiguilles, qui se dédoublent à chaud en acide carbonique, eau et amide glycollique. Il précipite, en solution aqueuse, les sels de baryum, de calcium, de zinc, de mercure au minimum, de cobalt, de manganèse, de cuivre, mais non les sels mercuriques, d'aluminium, de magnésium et de nickel (B. et C.).

Le *sel acide de sodium* se décompose partiellement au bain-marie, en dégageant du gaz carbonique et en se transformant partiellement en glycollate.

Le *sel neutre de sodium*, $C^6H^2Na^2O^{10}$ (à 100 degrés), est cristallin, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool (B. et C.). Il absorbe pour se dissoudre — 3 calories (Massol).

Le *sel de potassium neutre*, $C^6H^2K^2O^{10} + H^2O^2$, cristallise en aiguilles; il est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse en lamelles incolores.

Le *sel acide de potassium* est en prismes obliques, à base rhombe, renfermant un équivalent d'eau, qui se dégage à 110 degrés; la chaleur de dissolution du sel anhydre est de $-7^{Cal},5$ (M.).

Le *sel de baryum*, $C^6H^2Ba^2O^{10}$ (à 100 degrés), est un précipité pulvérulent, qui se transforme en lamelles solubles dans l'eau chaude, pouvant retenir un, deux, quatre équivalents d'eau.

Le *sel de calcium*, $C^6H^2Ca^2O^{10}$ (à 100 degrés), est une poudre cristalline, retenant de l'eau de cristallisation.

Le *sel de manganèse*, $C^6H^2Mn^2O^{10}$, est en cristaux qui appartiennent au système triclinique, solubles dans l'alcool (Bizzari).

Le *sel de plomb*, $C^6H^2Pb^2O^{10}$, est un précipité cristallin (C. et B.). Il existe un sel basique qui possède, d'après Gruber, la formule suivante :

$$Pb^6(C^6H^2O^{10})^2 + 2H^2O^2.$$

Le *sel d'argent*, $C^6H^2Ag^2O^{10}$, se dépose dans l'eau bouillante en aiguilles qui déflagrent par la chaleur (C. et B.). Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, et s'altère au-dessus de 100 degrés.

Acide gummique.

En oxydant le glucose par l'oxyde de cuivre humide; en solution alcaline, Reichardt a obtenu un produit acide qu'il désigne sous le nom d'*acide gummique* et auquel il attribue la formule $C^6H^5O^{10}$. D'après Beyer, il est accompagné d'un acide plus riche en oxygène, l'acide oxygummique, $C^4H^5O^{11}$. Felsko est arrivé à des résultats analogues, mais les formules attribuées à ces corps sont peu probables. Pour Claus, l'acide gummique est de l'acide oxymalonique impur. D'ailleurs les analyses de Reichardt s'accordent assez bien avec la formule $C^6H^4O^{10}$.

BIBLIOGRAPHIE

BEYER. — Acide oxygummique. *Soc. chim.*, III, 437.
BIZZARRI et CAMPANI. — Recherches sur l'acide tartronique. *Gazz. chim. ital.*, XII, 1.
BISCHOFF et CONRAD. — Sur l'éther malonique comme moyen de synthèse. *Soc. chim.*, XXXV, 240.
— Sur l'éther chloromalonique et l'acide tartronique qui en dérive. *Ibid.*, XXXVII, 406.
BÖTTINGER. — Transformation de l'acide glyoxylique en acide tartronique. *Soc. chim.*, XXXVI, 362.
CLAUS. — Sur la décomposition du glucose en solution alcaline par l'oxyde de cuivre et sur la formation de l'acide malonique. *Soc. chim.*, XI, 157.
DEICHSEL. — Réduction de l'acide mésoxalique. *Soc. chim.*, III, 299.
DEMOLE. — Préparation de l'acide tartronique. *Soc. chim.*, XXX, 547.
DESSAIGNES. — Découverte de l'acide tartronique. *Compt. rend.*, XXXIV, 731; XXXVIII, 44.
FELSKO. — Sur l'acide gummique et ses combinaisons. *Soc. chim.*, XII, 325.
GRIMAUX. — Sur un mode de production de l'acide tartronique. *Soc. chim.*, XXVII, 440.
GRUBER. — Sur l'acide carboxytartronique. *Deuts. chem. Gesells.*, XII, 514.
MASSOL. — Sur l'acide tartronique et les tartronates alcalins. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 345.
PETRIEW. — Recherches sur les acides oxy et dioxymaloniques. *Soc. chim.*, XXIX, 368. — *Journ. der russ. chem. Gesells.*, X, 152.
PINNER. — Préparation et propriétés de l'acide tartronique. *Soc. chim.*, XLV, 557.
REICHARDT. — Action de l'oxyde de cuivre sur le glucose en solution alcaline. *Soc. chim.*, I, 197.
SADTLER. — Mode de production de l'acide tartronique. *Soc. chim.*, XXVI, 189.

II

ACIDES $C^8H^6O^{10}$.

I

ACIDES MALIQUES.

Équiv... $C^8H^6O^{10} = C^8H^4(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^4H^6O^5 = CO^2H.CH^2.CH(OH).CO^2H$.

HISTORIQUE. — FORMATION.

Scheele a découvert l'acide malique en 1785, en même temps que l'acide citrique, dans ses recherches sur les sucs acides des plantes. Il a été étudié par

un grand nombre de chimistes : sa composition a été établie par Liebig. Vauquelin, Braconnot, Liebig, Donavan, Wöhler, Hagen, etc., ont étudié son mode de préparation. Pasteur a déterminé ses propriétés optiques et cristallographiques.

Il se forme dans plusieurs réactions :

1° En oxydant l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, par l'intermédiaire du dérivé monobromé $C^8H^5BrO^8$, en présence de l'oxyde d'argent ou de la potasse (Kékulé) :

$$C^8H^5BrO^8 + AgHO^2 = AgBr + C^8H^6O^{10};$$

2° En combinant directement l'acide fumarique avec les éléments de l'eau (Jungfleisch) :

$$C^8H^4O^8 + H^2O^2 = C^8H^6O^{10};$$

ou encore, en saponifiant le nitrile fumarique, $C^4H^2(C^2Az)^2$, par la potasse aqueuse (Sabanejew) :

$$C^4H^2(C^2Az)^2 + 5H^2O^2 = 2AzH^3 + C^8H^6O^{10};$$

3° Lorsqu'on réduit avec ménagement l'acide tartrique par l'acide iodhydrique (Dessaignes) :

$$C^8H^6O^{12} + H^2 = H^2O^2 + C^8H^6O^{10};$$

4° Dans l'attaque de l'acide aspartique par l'acide nitreux (Piria) :

$$C^8H^7AzO^8 + AzHO^4 = Az^2 + H^2O^2 + C^8H^6O^{10}.$$

Les deux premières formations synthétiques ne donnent que de l'acide malique inactif; les autres peuvent fournir des acides optiquement actifs.

Il existe, en effet, quatre acides maliques différents, ou, si l'on veut, quatre variétés optiques de ce corps : les acides droit et gauche, et deux acides inactifs, dont un seul a été suffisamment étudié. L'acide lévogyre ou ordinaire, qui est l'acide de Scheele, est le plus important.

I. — Acide malique ordinaire.

L'acide de Scheele est très répandu dans les végétaux, soit à l'état libre, soit en combinaison avec les bases, la potasse, la chaux, la magnésie, les bases organiques. On le rencontre dans les pommes vertes, dans les baies de l'épine-vinette, du sorbier, du sureau, de l'*Hippophae rhamnoides;* dans les groseilles, les cerises, les airelles, les fraises, les framboises, les coings; dans les racines de guimauve, de réglisse, d'angélique, de bryone, de garance; dans les carottes et les pommes de terre; dans les feuilles et les tiges d'aconit, de belladone, de chanvre, de *Chelidonium majus*, de pavot, de valériane, de tabac, de laitue, de mélilot; dans les fleurs de bouillon blanc, de camomille, de sureau; dans

les graines d'Ombellifères, comme le cumin, le persil, l'anis; dans le poivre, le lin, ainsi que dans certains champignons; dans plusieurs gommes-résines, la myrrhe, l'opoponax, l'*Asa fœtida;* dans la sève du bouleau ; dans la rhubarbe, le poireau. Il est souvent associé, surtout dans les fruits acides, aux acides citrique, tartrique, oxalique, tannique; on le rencontre dans les raisins verts et dans certains vins à l'état de tartro-malate de chaux, accompagné de tartrate de chaux (Ordonneau); dans le jus de betterave, avec les acides tartrique et glutarique (Lippmann), tandis qu'il existe presque seul dans les sucs du *Sorbus aucuparia*, de l'épine-vinette, du *Rhus coriaria*, sucs qui sont avantageux dès lors pour le préparer.

On fait bouillir le suc végétal pour coaguler l'albumine, on filtre et on précipite par l'acétate de plomb. Abandonné à lui-même, le précipité plombique se change peu à peu en aiguilles brillantes, disposées en masses sphéroïdales rayonnées; après un léger lavage, on délaye la masse cristalline dans l'eau bouillante et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; on filtre et on évapore au bain-marie.

On peut aussi, lorsqu'il s'agit du suc de sorbier, traiter le liquide clarifié par un lait de chaux non en excès, additionner à chaud le précipité de son poids d'acide nitrique étendu de 10 parties d'eau, ce qui fournit du malate acide de chaux, qui cristallise par le refroidissement. On purifie ce sel par une nouvelle cristallisation et on le transforme en malate de plomb, dernier sel qu'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré.

Pour avoir l'acide malique tout à fait pur, on le transforme en malate acide d'ammoniaque, sel qui cristallise avec facilité et qu'on transforme à son tour en malate de plomb.

L'acide malique ordinaire ne cristallise que difficilement dans des solutions aqueuses concentrées; il est alors sous forme de petites aiguilles groupées, déliquescentes, fusibles vers 100 degrés, ayant pour densité à zéro 1,559 (Schröder). Chose curieuse, sa solution aqueuse est lévogyre lorsqu'elle est diluée et dextrogyre lorsqu'elle est concentrée; les solutions salines donnent lieu à des phénomènes analogues. Une solution dextrogyre devient lévogyre en présence de certains acides, comme l'acide acétique et l'acide sulfurique.

L'acide libre, en solution aqueuse étendue de 2 parties d'eau, a pour pouvoir rotatoire pour 100 millimètres, rapporté à la teinte de passage :

$$[\alpha]_j = -5^\circ \quad \text{(Pasteur).}$$

La rotation diminue à mesure que la concentration augmente et elle se rapproche de zéro lorsque la solution contient environ 34 pour 100 d'acide; elle passe à droite pour des liqueurs plus concentrées. D'après Schneider, la formule suivante :

$$[\alpha]_D = 5^\circ{,}891 - 0^\circ{,}08959.q,$$

représente le pouvoir rotatoire des solutions contenant de 8 à 70 pour 100 d'acide, q étant la quantité centésimale d'eau. D'après cette formule, une solution à 34,24 pour 100 est sans action sur la lumière polarisée.

En dissolvant l'acide dans l'eau, on obtient des solutions qui ont les densités suivantes, d'après Schneider :

Acide dans 100 parties de la solution :	Poids spécifique :
70,125	1,3448
59,987	1,2854
46,467	1,2239
36,660	1,1705
29,062	1,1269
16,649	1,0676
8,402	1,0344

D'après Pasteur, en dissolvant 0,32907 d'acide malique dans 0,67093 d'eau, la densité du liquide à 10 degrés est de 1,13603.

L'acide malique commence à se décomposer, en perdant de l'eau, vers 140 degrés; maintenu longtemps à 125-130 degrés, il se transforme lentement en acide fumarique; chauffé à 175 degrés, il se change en deux isomères, les acides fumarique et maléique (Pelouze) :

$$C^8H^6O^{10} - H^2O^2 = C^8H^4O^8.$$

A une température plus haute, par exemple lorsqu'on porte brusquement la température à 200 degrés, les deux isomères se convertissent en anhydride maléique, lequel se sublime en petits cristaux blancs caractéristiques. Il ne reste pas de résidu sensible lorsqu'on opère sur de petites quantités; dans le cas contraire, il reste un peu d'acide fumarique dans la cornue.

Lorsqu'on concentre une solution d'acide malique dans l'acide sulfurique, jusqu'à ce que le point d'ébullition du mélange soit de 135 degrés, et qu'on continue l'ébullition au réfrigérant ascendant, tout l'acide se transforme en aldéhyde, acide carbonique et oxyde de carbone (Weith) :

$$C^8H^6O^{10} = C^2O^4 + C^2O^2 + H^2O^2 + C^4H^4O^2.$$

En solution aqueuse, l'acide malique libre s'électrolyse directement à la manière des acides bibasiques :

Réaction fondamentale :

$$C^8H^6O^{10} = H^2 + (C^8H^4O^8 + O^2).$$

Au pôle positif :

$$(C^8H^4O^8 + O^2) + H^2O^2 = O^2 + C^8H^6O^{10}.$$

L'oxygène, à l'état naissant, détruit une certaine quantité d'acide avec production d'acide carbonique, d'aldéhyde et d'un peu d'oxyde de carbone :

$$(C^8H^4O^8 + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4O^2,$$
$$2(C^8H^4O^8 + O^2) + 4O^2 = C^4H^4O^2 + 5C^2O^4 + C^2O^2 + 2H^2O^2.$$

Le compartiment positif, en outre, contient une très petite quantité d'acide acétique, provenant de l'oxydation de l'aldéhyde (Bourgoin).

Cette formation d'aldéhyde éthylique corrobore, une fois de plus, les relations étroites qui existent entre les acide succinique, malique et tartrique : le premier engendre par électrolyse de l'éthylène, le second de l'aldéhyde, le troisième de l'acide acétique.

L'oxygène exerce d'autres réactions intéressantes. Par exemple, avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, il y a formation d'acide malonique (Dessaignes) :

$$C^8H^6O^{10} + O^4 = H^2O^2 + C^2O^4 + C^6H^4O^8.$$

Avec l'acide nitrique, il y a surtout formation d'acide oxalique.

Avec la potasse en fusion, on obtient un mélange d'acide acétique et d'acide oxalique (Rieckher) :

$$C^8H^6O^{10} + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8 + H^2.$$

L'acide iodhydrique vers 130 degrés, c'est-à-dire l'hydrogène naissant, change par réduction l'acide malique en acide succinique (Schmidt) :

$$C^8H^6O^{10} + H^2 = H^2O^2 + C^8H^6O^8.$$

Inversement, l'oxydation de l'acide malique, par voie indirecte, engendre de l'acide tartrique (Kekulé):

$$C^8H^6O^{10} + O^2 = C^8H^6O^{12}.$$

Lorsqu'on chauffe de l'acide malique avec de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure de zinc, jusqu'à cessation d'oxyde de carbone, et en ajoutant de l'eau, il se dépose des croûtes cristallines d'un anhydride, l'acide cumalique de Pechmann, $C^{12}H^4O^8$. En faisant réagir l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, ou tout autre déshydratant, sur un mélange de phénol et d'acide malique, il se forme à une température élevée une coumarine, avec séparation d'eau et d'oxyde de carbone (Pechmann):

$$C^8H^6O^{10} + C^{12}H^6O^2 = C^2O^2 + 3H^2O^2 + C^{18}H^6O^4.$$

Avec la résorcine, on obtient de l'ombelliférone; avec le pyrogallol, de la daphnétine, etc.

Les réactions qui servent à caractériser l'acide malique sont les suivantes :

La solution aqueuse donne avec l'acétate de plomb un précipité volumineux, qui fond dans l'eau bouillante en une masse résineuse, légèrement soluble. Elle n'est troublée ni par l'eau de chaux, ni par les azotates de plomb et d'argent.

Une solution concentrée de malate alcalin, bouillie avec du chlorure de cal-

cium, laisse précipiter du malate de calcium; en présence du sel ammoniac, il n'y a pas de précipitation, à moins d'ajouter suffisamment d'alcool.

En raison de sa fonction alcoolique, l'acide malique empêche la précipitation des métaux lourds par les alcalis : il se forme des sels doubles solubles dans l'eau (Coray).

MALATES.

Il existe des malates neutres, $C^8H^4M^2O^{10}$, et des malates acides, $C^{16}H^5MO^{10}$; ces derniers, qui cristallisent mieux que les premiers, sont généralement moins solubles et retiennent ordinairement une molécule d'eau de cristallisation (Massol).

On connaît même des malates basiques dans lesquels la fonction alcoolique entre en réaction et qui ont par conséquent pour formule :

$$C^8H^3M^2M'O^{10} = C^8H^2M^2(HM'O^2)O^8,$$

M' représentant un métal lourd (Coray, Wislicenus).

L'acide malique est un acide énergique dégageant environ + 25 calories lors de sa saturation par les bases. Voici, d'après Massol, les données thermiques relatives à l'acide malique ordinaire :

	Calories.
Chaleur de dissolution de l'acide anhydre	— 3,31.
— de neutralisation, 1re molécule KHO^2......	+ 13,38.
— — 2e —	+ 12,85.
— — 1re molécule $NaHO^2$.....	+ 12,40.
— — 2e —	+ 12,48.

Les sels anhydres se préparent en faisant réagir l'acide anhydre sur l'alcool iodé ou potassé; on évapore et on dessèche à 120 degrés dans un courant d'hydrogène.

Le *bimalate d'ammonium*, $C^8H^5(AzH^4)O^{10}$, est en cristaux qui appartiennent au prisme rectangulaire droit, présentant des facettes hémiédriques. Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée; son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage pour 100 millimètres, a pour valeur :

$$[\alpha]_j = +5°,60.$$

Il diminue et tend à passer de droite à gauche en présence de l'acide nitrique.

100 parties d'eau à 15 degrés dissolvent 32,15 parties de sel; il est insoluble dans l'alcool.

Il se combine avec le bitartrate d'ammonium (Pasteur).

Le *malate neutre d'ammonium* est très soluble et incristallisable.

Le *malate acide de potassium* est en cristaux solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *malate neutre*, insoluble dans l'alcool, est en fines aiguilles orthorhombiques, fort solubles dans l'eau (Massol).

Le *malate acide de sodium* est cristallin, inaltérable à l'air, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel neutre*, $C^8H^4Na^2O^{10} + 5\,Aq$, est en longues aiguilles prismatiques, fort solubles (Massol).

Les malates acides et alcalins, retenant une molécule d'eau, se déshydratent lentement à 120 degrés, puis se décomposent à une température plus élevée (M.).

Le *malate acide de calcium*, $C^8H^5CaO^{10} + 3\,H^2O^2$, se dépose en cristaux lorsqu'on le prépare en dissolvant le sel neutre dans l'acide azotique étendu. Il est sous forme de beaux cristaux limpides, appartenant au système rhombique. Il exige pour se dissoudre 50 parties d'eau froide, mais il est plus soluble à chaud. Une solution saturée à 8 degrés donne une déviation à gauche d'un demi-degré environ dans un tube de 50 centimètres. Dissous dans l'ammoniaque, il dévie à droite, par suite de la formation d'un malate neutre (Pasteur); il est insoluble dans l'alcool. A chaud, il perd 22,37 pour 100 d'eau et se déshydrate complètement à 180 degrés.

Saturé par les alcalis, il donne des sels doubles : malates de chaux et d'ammoniaque, de chaux et de potasse, de chaux et de soude (Braconnot).

Le *malate neutre de calcium*, $C^8H^4Ca^2O^{10} + n\,Aq$, s'obtient en neutralisant l'acide libre par l'eau de chaux. Concentrée dans le vide, la liqueur laisse déposer de grosses lames brillantes, contenant deux molécules d'eau de cristallisation (17 pour 100), dont la moitié se dégage à 100 degrés et le reste à 180 degrés. La solution aqueuse précipite par l'alcool des flocons blancs, amorphes; à l'ébullition, elle dépose un sel blanc, grenu, à peine soluble, retenant seulement une molécule d'eau.

Une addition de chlorure de calcium à une solution neutre de malate sodique ne dépose qu'au bout d'un certain temps des cristaux grenus de malate calcique. Si l'on ajoute à une solution de bimalate d'ammonium un sel de chaux soluble et un excès d'ammoniaque, il ne se produit d'abord aucun précipité; mais, au bout de deux ou trois jours, il se fait un dépôt de cristaux limpides, réunis en mamelons rayonnés, retenant deux molécules d'eau.

D'après Pasteur, on obtient facilement un malate neutre de chaux cristallisé lorsqu'on dissout le bimalate dans l'ammoniaque et qu'on abandonne le tout à l'évaporation. Avec des liqueurs étendues, il se fait un abondant dépôt, fort peu soluble, formé de cristaux hémiédriques. Dissous dans l'acide chlorhydrique, il dévie encore à droite et son pouvoir pour 100 millimètres a pour valeur :

$$[\alpha]_j = + 10°,88.$$

Abandonné dans une couche d'eau, le malate de chaux se convertit en succinate; à basse température il y a formation de carbonate de chaux. La fermentation est activée par la levure de bière, les matières organique azotées avariées,

comme le fromage; on observe alors la formation d'acide succinique, d'acide acétique et d'acide carbonique :

$$3C^8H^6O^{10} = 2C^8H^6O^8 + C^4H^4O^4 + 2C^2O^4 + H^2O^2.$$

Dans cette fermentation, on observe parfois un dégagement d'hydrogène, lequel se rattache à une autre phase de la métamorphose, dans laquelle l'acide succinique se scinde en gaz carbonique et acide butyrique :

$$2C^8H^6O^{10} = 4C^2O^4 + C^8H^8O^4 + 2H^2.$$

Il se forme, en outre, un produit aromatique de la nature des huiles essentielles, qu'on peut isoler par la distillation des eaux mères (Liebig).

Enfin, on a aussi observé la formation du lactate de chaux dans la fermentation du malate de la même base (Kohl).

D'après Fitz, sous l'influence des *schizomycètes*, le malate de calcium peut subir trois sortes de fermentations :

1° La *fermentation succinique*, avec production d'acide acétique, de gaz carbonique et d'eau :

$$3C^8H^6O^{10} = 2C^8H^6O^8 + C^4H^4O^4 + 2C^2O^4 + H^2O^2;$$

2° La *fermentation propionique*, avec formatiou d'acide acétique et quelques traces d'acide succinique ;

3° La *fermentation butyrique*. La présence de l'acide butyrique normal, qu'on observe parfois parallèlement dans la fermentation succinique, paraît due à l'action d'un schizomycète particulier.

Le *malate acide de baryum* est incristallisable et très soluble.

Le *malate neutre*, $C^8H^4Ba^2O^8 + n\,Aq$, s'obtient en saturant l'acide malique par le carbonate de baryum, jusqu'à ce que la liqueur ne rougisse plus le papier de tournesol. En évaporant la solution neutre dans le vide, il se dépose des lamelles transparentes, neutres, fort solubles, dégageant 10,6 parties d'eau à 220 degrés. A l'ébullition, la solution dépose des croûtes blanches, anhydres, sans apparence de cristallisation, insolubles dans l'eau, mais s'y dissolvant rapidement en présence d'un peu d'acide nitrique; le soluté ne précipite plus par l'ammoniaque.

Le *sel acide de strontium* se précipite à l'état cristallin lorsqu'on ajoute de l'acide malique à une solution aqueuse du sel neutre. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante.

Le *sel neutre*, $C^8H^4Sr^2O^{10} + 3\,Aq$, se prépare en ajoutant de l'eau de strontiane à de l'acide malique; en évaporant doucement, il se dépose une masse cristalline, fort soluble. Avec le carbonate et l'acide malique, il se forme par concentration des groupes mamelonnés ayant pour formule, à 100 degrés :

$$C^8H^4Sr^2O^{10} + H^2O^2.$$

Le *malade acide de magnésium*, $C^8H^5MgO^{10} + 2H^2O^2$, s'obtient sous forme de prismes aplatis en saturant à moitié l'acide libre par le carbonate de magnésium; on évapore à cristallisation. A 100 degrés, il perd la moitié de son eau de cristallisation, puis il entre en fusion à une température plus élevée.

Le *sel neutre*, $C^8H^4Mg^2O^{10} + 5H^2O^2$, se prépare en faisant bouillir une dissolution étendue d'acide malique avec de la magnésie; en concentrant fortement la solution neutre, il se dépose des prismes rhomboïdaux, retenant dix équivalents d'eau, dont huit s'échappent à 100degrés. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution concentrée, il se sépare des flocons anhydres, qui deviennent pâteux à chaud.

Le *malate acide de zinc*, $C^8H^5ZnO^{10} + 4Aq$, s'obtient en saturant le sel neutre par de l'acide malique. Les cristaux, après un lavage à l'alcool, sont des octaèdres aigus, à base carrée, que la chaleur transforme en une masse gommeuse.

Le *sel neutre*, $C^8H^4Zn^2O^{10} + 6Aq$, se forme lorsqu'on sature l'acide libre par le carbonate de zinc, à une température inférieure à 30 degrés. Abandonnée à elle-même, la liqueur filtrée abandonne peu à peu de petits cristaux brillants, perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés.

En saturant l'acide à l'ébullition, filtrant pour séparer un sous-sel qui se dépose par le refroidissement, on obtient des cristaux à six équivalents d'eau, constitués par des prismes raccourcis, durs, brillants, terminés par une face droite ou par un biseau. Ils exigent pour se dissoudre 55 parties d'eau froide et seulement 10 parties d'eau bouillante.

Le *sel basique de zinc*, $C^8H^4Zn^2O^{10}ZnO + nAq$, se prépare en maintenant à l'ébullition une solution d'acide libre avec du carbonate de zinc. La liqueur se prend par le refroidissement en une gelée tremblante qui, délayée dans l'eau, se convertit à l'ébullition en une poudre grenue. Chauffé à 200 degrés, il dégage de l'eau et se convertit partiellement en fumarate de zinc.

Suivant Braconnot, l'ammoniaque ne décompose qu'en partie le malate de zinc, avec formation de malate double de zinc et d'ammonium.

Le *malate neutre de plomb*, $C^8H^4Pb^2O^{10} + 3H^2O^2$, s'obtient en précipitant une solution de malate d'ammonium ou de chaux par l'acétate de plomb. C'est un précipité blanc, caillebotté, qui se convertit au bout de quelques heures, en présence d'un excès de réactif, en aiguilles quadrilatères, groupées concentriquement. Il est très peu soluble dans l'eau froide, fusible dans l'eau bouillante, qui le transforme en une masse poisseuse, transparente. Une solution aqueuse et concentrée laisse déposer des aiguilles brillantes, fort solubles dans l'acide nitrique. Il est également soluble dans l'acétate de plomb qui l'abandonne, par une évaporation lente, sous forme d'aiguilles soyeuses.

A l'état amorphe, il perd facilement toute son eau de cristallisation (14 pour 100) sous la cloche sulfurique; à l'état cristallin, il faut chauffer jusqu'à 150 degrés.

Chose curieuse, ce sel, qui fond si facilement dans l'eau bouillante, ne fond pas dans une étuve à 100 degrés, ni même à une température plus élevée; il

conserve son aspect cristallin jusqu'à 170 degrés, malgré la perte de son eau de cristallisation, et c'est alors seulement qu'il prend un teint mat, lanugineux. Chauffé vers 200 degrés, il perd encore de l'eau et se transforme en fumarate de plomb.

Le *sel basique*, $C^8H^4Pb^2O^8 + 2PbO$, se forme lorsqu'on fait digérer le sel neutre avec de l'ammoniaque, ou encore en versant de l'acétate de plomb dans un malate additionné d'ammoniaque. Il ne cristallise pas et ne fond pas dans l'eau bouillante. En présence de l'acide acétique, il fond, diminue de volume, sans doute par suite de la reproduction de son générateur.

Le *malate acide de cuivre*, $C^8H^5CuO^{10} + 2Aq$, est en beaux cristaux bleus. On sature à froid l'acide malique par de l'oxyde de cuivre hydraté et on évapore à 40 degrés.

Le *sel neutre*, $C^8H^4Cu^2O^{10} + 2Aq$, est une masse gommeuse d'un beau vert, très soluble.

Le *sel basique*, $C^8H^4Cu^2O^{10}, CuO + 4Aq$, se prépare en faisant bouillir une solution d'acide malique avec du carbonate de cuivre. Il est sous forme d'une poudre verte, insoluble.

Traité à froid par le carbonate, l'acide malique se dissout en quantité notable; à l'ébullition, on obtient le sous-sel ci-dessus. Évaporée à 40 ou 50 degrés, ou dans le vide, la solution laisse déposer de petits cristaux vert foncé qui renferment les mêmes quantités de malate et d'oxyde cuivrique, plus six équivalents d'eau de cristallisation.

A l'évaporation spontanée, un mélange de sulfate de cuivre et de malate d'ammonium donne d'abord des cristaux de sulfate de cuivre, puis des cristaux verts, aciculaires, constituant un sel double de malate de cuivre et de sulfate d'ammoniaque (Schultze).

Les *malates de fer*, acide et neutre, sont bruns, gommeux, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *malate neutre de manganèse*, qui est incristallisable et fort soluble, se prépare en saturant l'acide malique par le carbonate de manganèse.

Le *sel acide* se précipite sous forme d'une poudre blanche, lorsqu'on ajoute de l'acide malique à une solution du sel précédent. Il se dépose dans l'eau bouillante en cristaux roses, transparents, solubles dans 41 parties d'eau froide.

Le *malate neutre d'antimoine* n'a pas été préparé.

Le *sel double d'antimoine et d'ammoniaque* se forme lorsqu'on fait bouillir une solution de bimalate d'ammonium, avec de l'oxyde d'antimoine. A l'évaporation spontanée, la solution laisse déposer des cristaux volumineux, à facettes hémiédriques très développées. Pouvoir rotatoire dextrogyre pour 100 millimètres :

$$[\alpha]_J = + 115°47'.$$

Le *malate d'antimoine et de potassium* s'obtient à l'état cristallin lorsqu'on sature le bimalate de potassium par de l'oxyde d'antimoine.

Le *malate de mercure* se forme lorsqu'on fait digérer l'acide malique avec

du protoxyde de mercure, ou encore en ajoutant du malate de potassium dans une solution étendue de nitrate de mercure. C'est une poudre cristalline, qui se décompose dans l'eau bouillante.

Lorsqu'on fait bouillir le bioxyde de mercure avec une solution concentrée d'acide malique, la liqueur filtrée abandonne de petits cristaux d'un sel acide, soluble dans l'eau. En présence d'un excès de bioxyde, il se forme un sous-sel jaune, insoluble.

Ces sels de mercure n'ont pas été analysés.

Le *malate d'argent*, $C^8H^4Ag^2O^{10}$, est un précipité blanc, grenu, qu'on prépare en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution de malate ou de bimalate d'ammoniaque. Fortement desséché, il jaunit; si on le chauffe alors, il fond, se boursoufle, se décompose finalement en répandant une odeur empyreumatique, avec dépôt d'argent métallique.

Anhydride acétylmalique.

Équiv... $C^{12}H^6O^{10} = C^4H^2O^2(C^8H^4O^8)$.

Atom... $C^6H^6O^5 = C^2H^3O^2.\begin{matrix}CH.CO\\ |\\ CH.CO\end{matrix}\!\!>O$.

Lorsqu'on additionne l'acide malique bien desséché de chlorure d'acétyle en excès, la réaction commence à froid, l'acide se dissout et il se dégage de l'acide chlorhydrique; on chauffe pendant quelque temps au bain-marie et on distille sous pression réduite, de manière à recueillir ce qui passe à 160-162 degrés, sous la pression de 14 millimètres.

L'anhydride acétylmalique est un liquide sirupeux, qui se transforme bientôt en une masse cristalline, fusible à 53 degrés; il se change peu à peu, à l'air humide, en acide acétylmalique. Soumis à la distillation, il se dédouble en acide acétique et en anhydride maléique (Anschütz).

II. — Acide malique droit.

Il a été préparé par Bremer en réduisant par l'acide iodhydrique l'acide tartrique droit. Il se forme, en même temps que l'acide gauche, lorsqu'on opère sur l'acide racémique, c'est-à-dire sur la combinaison des acides droit et gauche.

Il possède les mêmes propriétés que son isomère, à cela près qu'il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée, et la déviation a la même valeur que celle de l'acide gauche.

Le sel d'ammonium de l'acide malique droit possède un pouvoir rotatoire de $+7°,912$, chiffre qui reste sensiblement le même après plusieurs cristallisations. Dans les mêmes conditions, le sel correspondant de l'acide gauche a seulement un pouvoir rotatoire égal à $-5°,939$.

Suivant Bremer, cette différence doit être attribuée à une dissymétrie dans

la constitution de ces deux sels. En effet, la théorie prévoit pour les acides bibasiques non symétriques l'existence possible de deux classes de sels acides isomériques, conformément aux formules atomiques ci-dessous :

$$\begin{array}{ll} CO^2.AzH^4 & CO^2H \\ | & | \\ CH.OH & CH(OH) \\ | & | \\ CH^2 & CH^2 \\ | & | \\ CO^2H. & CO^2.AzH^4. \end{array}$$

Le sel acide ayant pour pouvoir rotatoire —5°,939 s'obtient directement en saturant l'acide malique gauche, ou en décomposant exactement par l'oxalate d'ammonium le sel de calcium acide, tel qu'on l'obtient dans la préparation de l'acide malique au moyen des baies du sorbier.

En saturant par l'ammoniaque le même sel de calcium acide de l'acide malique ordinaire qui, décomposé par l'oxalate d'ammonium, fournit le sel d'ammonium gauche ci-dessus, puis en éliminant de ce sel double le calcium par l'acide oxalique, on obtient un sel d'ammonium acide qui semble être isomérique avec celui qui est préparé directement, car son pouvoir rotatoire est égal à

— 7°,816.

Il est donc sensiblement de même grandeur que celui du sel d'ammonium acide de l'acide malique droit, mais de signe opposé (B.).

Lorsqu'on opère la réduction de l'acide racémique au moyen de l'acide iodhydrique, on obtient un acide malique inactif, qui est un racémique, *acide racémomalique* ou *paramalique*, car c'est une combinaison d'acides maliques droit et gauche, combinaison optiquement inactive par compensation et dédoublable en ses composants. Ce résultat a été obtenu par Bremer au moyen du sel de cinchonine. A la vérité, une solution concentrée de ce malate de cinchonine ne cristallise pas; mais, si l'on y introduit un cristal du sel de cinchonine de l'acide malique ordinaire, il se dépose du malate de cinchonine dextrogyre. Le sel acide d'ammonium correspondant a donné au polarimètre de Laurent pour une dissolution étendue, d'une densité de 1,037, à 13 degrés:

+ 6°,316.

Les eaux mères du sel de cinchonine fournissent, d'ailleurs, un malate acide d'ammonium lévogyre.

III. — Acides maliques inactifs.

L'acide malique gauche ou ordinaire se rencontre dans tous les végétaux, à l'exception de celui qu'on peut isoler du *Fraxinus excelsior*. En 1853, Garot signala dans les feuilles de frêne la présence d'une grande quantité de malate

de chaux. En 1869, Gintl a constaté que l'acide de ce sel est sans action sur la lumière polarisée et il l'a identifié avec l'acide inactif dérivé de l'asparagine inactive et de l'acide bibromosuccinique. Il fond à 85-85°,5 (G.).

Des acides maliques inactifs ont été préparés par Pasteur, Kekulé, Loydl, Jungfleisch, Verigo et Tanatar, Sabanezeff; enfin, par Bremer, comme on l'a vu plus haut.

1° *Acide de Pasteur.*

Lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique nitreux sur l'acide aspartique inactif, ou même sur l'asparagine inactive, d'après la méthode de Piria, la réaction commence immédiatement et il se dégage de l'azote en abondance. Ce dégagement terminé, on sursature la liqueur acide par l'ammoniaque, on précipite par l'acétate de plomb, ce qui fournit un précipité de malate de plomb. Ce sel, traité par l'hydrogène sulfuré, donne un liquide acide qui, amené au bain-marie en consistance sirupeuse, donne lieu à une cristallisation abondante, mamelonnée. C'est de l'acide malique dénué de tout pouvoir rotatoire.

Il est très soluble dans l'eau et sa dissolution très concentrée se prend par le repos en une masse blanche, cristalline, semblable à celle qu'on obtient avec l'acide malique actif; mais il cristallise plus facilement que ce dernier, sans doute parce qu'il est moins soluble et non déliquescent. Il n'absorbe à l'air qu'une faible quantité d'eau. Il ne fond pas dans l'eau bouillante et fond à 133 degrés; à une température plus élevée, il se transforme en acides maléique et fumarique inactifs. Tandis que l'acide actif commence à perdre de l'eau vers 140 degrés, l'inactif n'éprouve ce genre de décomposition qu'à partir de 150 degrés (P.).

A chacun des malates actifs correspond un malate inactif de même composition et qui se forme exactement dans les mêmes conditions.

Le *bimalate d'ammoniaque inactif* se prépare comme le bimalate actif; on partage en deux parties égales une solution d'acide inactif, on neutralise la première partie par l'ammoniaque, et on ajoute l'autre. A l'évaporation, il se dépose deux sortes de cristaux : ceux qui se forment d'abord, ayant exactement la forme et la composition du bimalate actif : c'est un prisme droit, rhombique, avec biseau aux extrémités, possédant un clivage facile perpendiculairement aux faces verticales des prismes, ayant pour formule $C^8H^5(AzH^4)O^{10}$; mais les cristaux ne présentent jamais de facettes hémiédriques. En décantant l'eau mère qui les surnage et en l'abandonnant à elle-même, on voit se produire des cristaux limpides, durs, devenant volumineux, remarquables par leur netteté. Ces cristaux, qui ne sont jamais hémiédriques et qui appartiennent au système du prisme oblique à base rhombe, ont pour formule :

$$C^8H^5(AzH^4)O^{10} + H^2O^2.$$

Le *malate neutre de chaux inactif*, $C^8H^4Ca^2O^{10}$, ne se dépose pas lorsqu'on neutralise par de l'eau de chaux une solution aqueuse d'acide malique inactif;

une addition d'alcool précipite aussitôt des flocons blancs, amorphes, ayant la composition ci-dessus.

Le même sel prend naissance lorsqu'on fait bouillir la solution précédente; elle donne bientôt lieu à un précipité grenu, cristallin, peu soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude.

En ajoutant à une solution de bimalate ammoniacal un sel de chaux soluble et de l'ammoniaque en excès, le tout reste liquide; mais, après un repos de vingt-quatre heures, on voit miroiter sur les parois du vase des cristaux limpides, réunis en mamelons rayonnés ayant pour composition :

$$C^8H^4Ca^2O^{10} + 2H^2O^2.$$

Le malate neutre de chaux inactif présente donc des caractères analogues à ceux qui appartiennent à son isomère actif.

Le *bimalate de calcium inactif* s'obtient en dissolvant le sel précédent dans de l'acide nitrique étendu. Il est en beaux cristaux limpides, appartenant au prisme droit rhomboïdal, de même forme par conséquent que le sel actif. Ces deux espèces de cristaux ont un clivage net et facile parallèlement aux faces R, et ce clivage est accusé par des stries longitudinales.

Le *malate neutre de plomb inactif*, $C^8H^4Pb^2O^{10} + 3H^2O^2$, possède la même composition et présente les mêmes particularités que le sel actif correspondant. Il est amorphe au moment de la précipitation, puis devient lentement cristallin, par suite de la formation de cristaux soyeux qui finissent par envahir toute la masse. Toutefois, cette transformation est toujours plus rapide avec le sel actif. Ces deux malates fondent dans l'eau bouillante; ils se dissolvent dans l'acétate de plomb, qui les abandonne, par une évaporation ménagée, sous forme d'aiguilles soyeuses.

Le *malate basique inactif*, $C^8H^4Pb^2O^{10} + 2PbO$, s'obtient en versant de l'acétate de plomb dans un malate inactif, additionné d'ammoniaque. C'est un sel anhydre, qui ne cristallise pas et ne fond pas dans l'eau bouillante, à moins qu'elle ne soit acidulée.

Il est soluble dans l'acétate de plomb et la solution un peu concentrée précipite en blanc par l'ammoniaque. Il est sensiblement soluble dans l'eau, car le soluté bleuit le papier de tournesol. Tous ces caractères appartiennent d'ailleurs au malate basique actif.

2° *Acide de Loydl.*

Loydl chauffe au bain-marie, pendant cent heures, 1 partie d'acide fumarique, 4 parties de soude solide et 40 parties d'eau ; on évapore à moitié, on sursature par l'acide sulfurique, de manière à mettre presque tout l'acide organique en liberté, on évapore et on agite le résidu avec de l'éther.

Ce dernier dissout l'acide malique et l'acide fumarique non transformé, donne à l'évaporation une masse cristalline, déliquescente, qui, en se liquéfiant, laisse l'acide fumarique sous forme d'une poudre blanche à peine soluble; on évapore ensuite l'eau mère sous la cloche sulfurique.

Jungfleisch chauffe simplement en vase clos, vers 150 degrés, l'acide fumarique avec un grand excès d'eau : l'acide malique que l'on obtient ainsi est inactif et le sel acide ammoniacal présente la même forme cristalline que le sel de Pasteur.

D'après Pictet, l'acide malique préparé au moyen de l'acide fumarique fond à 105-108 degrés et se décompose à 135 degrés.

Il admet, sans preuves suffisantes, qu'il est identique avec celui de Pasteur et avec l'acide de Kekulé, mais qu'il diffère de celui de Loydl.

D'après Loydl, l'acide malique dérivé de l'acide fumarique cristallise en croûtes blanches, déliquescentes, formées de prismes microscopiques, surmontées d'un pointement, sans action sur la lumière polarisée. Sec, il fond à 132-136 degrés, commence à se décomposer à 178 degrés, donne un sublimé d'aiguilles à 195 degrés et se décompose à 199 degrés en acide fumarique, sans trace d'acide maléique.

Le *sel acide d'ammonium* est le seul malate que l'on puisse obtenir en beaux cristaux.

Le *sel de sodium* est gommeux, tandis que celui de *baryum* se sépare de sa solution aqueuse en mamelons transparents.

Le *sel acide de calcium* ne s'obtient pas, comme le sel calcique actif, au moyen de l'acide azotique étendu, mais en ajoutant au sel neutre un excès d'acide malique. Il est en croûtes cristallines, microscopiques, transparentes, formées de tables quadratiques, ayant pour formule :

$$C^8H^4Ca^2O^{10}.C^8H^6O^{10} + H^2O^2.$$

Le *sel neutre*, obtenu en saturant une solution étendue d'acide malique par la chaux, peut exister à l'état anhydre et à l'état hydraté ; dans ce dernier cas, il a pour composition :

$$C^8H^4Ca^2O^{10} + H^2O^2.$$

Il n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid.

Le *sel de plomb*, $2C^8H^4Pb^2O^{10} + 3H^2O^2$, est sous forme d'un précipité amorphe.

Le *sel d'argent*, $3C^8H^4Ag^2O^{10} + 2H^2O^2$, est un précipité blanc, ténu, qui se dépose difficilement.

Loydl admet, mais sans preuves suffisantes, que son acide est différent de celui de Kekulé et sans doute aussi de celui de Pasteur.

3° *Acide de Kekulé.*

Kekulé ajoute de l'oxyde d'argent dans une solution aqueuse d'acide monobromosuccinique :

$$C^8H^5BrO^8 + AgHO^2 = AgBr + C^8H^6O^{10}.$$

Il se forme rapidement un sel blanc, qui se décompose même à froid, mais surtout à l'ébullition, avec formation de bromure d'argent, l'acide malique

formé restant en solution. Pour l'extraire, on précipite la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, et, à l'évaporation au bain-marie, il reste une masse solide, confusément cristallisée ; en la dissolvant dans l'eau et en la saturant par l'eau de baryte, elle fournit par l'évaporation, à l'ébullition, un sel amorphe, qui est du malate neutre de baryum anhydre.

Ce sel, insoluble dans l'eau, même à chaud, se dissout facilement dans l'acide nitrique ; la solution, exactement neutralisée par l'ammoniaque, réduit le chlorure d'or et fournit avec l'acétate de plomb le même précipité que le malate d'ammonium ordinaire (K.).

D'après Tanatar, sous l'influence de l'eau à chaud, l'acide monobromosuccinique et son sel de potassium se décomposent avec formation d'acide malique inactif, sans formation d'acide fumarique.

Cet acide est en fines aiguilles cristallines, dures, brillantes, fusibles à 130-132 degrés ; il se décompose vers 160 degrés en acides fumarique et maléique.

4° *Acide de Werigo et Tanatar.*

Lorsqu'on traite l'éther β_2-dichloropionique par le cyanure de potassium, il peut se former théoriquement trois acides organiques, un produit normal, $C^{10}H^6O^{12}$, de l'acide fumarique et de l'acide malique :

1° $C^6H^4Cl^2O^4 + 2\,CyK = 2\,KCl + C^6H^4(C^2Az)^2O^4$.
$C^6H^4(C^2Az)^2O^4 + 4\,H^2O^2 = 2\,AzH^3 + C^{10}H^6O^{12}$.

2° $C^6H^4Cl^2O^4 = HCl + C^6H^3ClO^4$ (acide chloracrylique).
$C^6H^3(C^2Az)O^4 + 2\,H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^4O^8$.

3° $C^6H^4Cl^2O^4 + C^2AzK = KCl + C^6H^4Cl(C^2Az)O^4$.
$C^6H^4Cl(C^2Az)O^4 + 3\,H^2O^2 = AzH^4Cl + C^8H^6O^{10}$.

De fait, lorsqu'on traite cet éther dichloré par une solution aqueuse ou légèrement alcoolique de cyanure de potassium, et qu'on fait bouillir le produit de la réaction pendant huit à dix heures avec de la potasse, il y a formation d'acides fumarique et malique. En ajoutant au liquide un léger excès d'acide sulfurique, l'éther enlève le premier, le liquide aqueux est chauffé pour chasser l'éther dissous, puis précipité par l'acétate de plomb ; le précipité plombique, bien lavé, est exactement décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide libre est purifié en passant de nouveau par le sel de plomb ou le sel d'argent.

Il cristallise en petites aiguilles, très solubles, non déliquescentes.

Les *sels alcalins* sont très solubles et cristallisent difficilement ; l'alcool donne dans leurs solutions des précipités floconneux, amorphes.

Les *sels de cuivre* et *de Nickel* se comportent d'une manière analogue.

Le *sel de zinc* donne un soluté qui se trouble à chaud ; il se fait un précipité amorphe qui se redissout à froid.

Les *sels de plomb*, *d'argent* et *de mercure* sont à peine solubles dans l'eau, et les deux derniers sont facilement altérables.

Werigo et Tanatar identifient leur acide avec celui de Pasteur.

On arrive à un résultat analogue lorsqu'on remplace l'éther dichloré par l'acide β_2-dibromopropionique ; en le traitant par deux molécules de cyanure de potassium, il y a formation d'acide maléique et d'acide malique inactif (Tanatar).

5° *Acide de Sabanejew.*

Il a été préparé au moyen du bromure d'acétylène, qu'on obtient en traitant une solution alcoolique de tétrabromure d'acétylène par le zinc :

$$C^4H^2Br^4 + Zn^2 = 2\,ZnBr + C^4H^2Br^2.$$

On chauffe, à 100 degrés, 15 parties de dibromure avec 4 parties de cyanure de potassium et 28 parties d'alcool ; on saponifie par la potasse le nitre qui prend naissance :

$$C^4H^2(C^2Az)^2 + 5\,H^2O^2 = 2\,AzH^3 + C^8H^6O^{10}.$$

Il est en cristaux solubles dans l'eau ; desséché à 100 degrés, il commence à fondre vers 150 degrés et ne se liquéfie complètement qu'à 163 degrés.

6° *Acide de Bremer.*

En réduisant l'acide racémique par l'acide iodhydrique, Bremer a obtenu un acide malique inactif, dédoublable en acide droit et en acide gauche.

L'acide inactif de Bremer est donc un acide *racémomalique* ou *paramalique.*

D'après le même auteur, l'acide inactif de Loydl, qui prend naissance en chauffant à 100 degrés l'acide fumarique avec de la soude et de l'eau, est un racémique qu'on peut dédoubler par le procédé suivant :

On le transforme en sel de cinchonine et l'on fractionne la cristallisation déterminée par un cristal de malate ordinaire ; les cristaux, formés très lentement, sont décomposés par l'ammoniaque, l'acide étant transformé successivement en sel de plomb et en bimalate d'ammonium : ce dernier, au polarimètre de Laurent, a donné une déviation de — 6°,245, celle du bimalate d'ammonium ordinaire, dans les mêmes conditions, étant de — 6°,218.

Bremer tire de ce fait cette conclusion que les acides maliques inactifs sont identiques, conformément à l'hypothèse de Vant' Hoff.

D'autre part, Anschütz a comparé, au point de vue cristallographique, les sels acides d'ammonium des acides provenant de l'acide monobromosuccinique et de l'action de l'eau sur l'acide fumarique : il a trouvé que les deux acides ainsi obtenus sont identiques avec celui qui dérive de l'acide aspartique inactif.

Il résulte de ce qui précède que les acides inactifs de Pasteur, de Loydl, de Kekulé, de Werigo et Tanatar, de Bremer, sont identiques et constituent un

seul et même corps, l'acide racémomalique. Il ne reste plus à trancher la question que pour l'acide de Sabanejew, qui est peut-être un *acide inactif proprement dit*, d'après son point de fusion.

Acide monobromomalique.

Équiv... $C^8H^5BrO^{10}$.
Atom... $C^4H^5BrO^4$.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le bibromosuccinate de sodium, il se forme du bromure de sodium et du bromomalate de sodium (Kekulé) :

$$C^8H^2Na^2Br^2O^8 + H^2O^2 = NaBr + C^8H^4NaBrO^{10}.$$

Ce sel, qui cristallise en aiguilles, est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Bouilli avec de l'eau de chaux, il se convertit en tartrate de chaux :

$$C^8H^4NaBrO^{10} + 2CaO = NaBr + C^8H^4Ca^2O^{12}.$$

Le *sel de plomb*, $C^8H^3Pb^2BrO^{10}$, s'obtient en précipitant le sel neutre de sodium par l'acétate de plomb. Il est sous forme d'une poudre amorphe, insoluble dans l'eau.

II

ACIDE ISOMALIQUE.

Équiv... $C^8H^6O^{10}$.
Atom... $C^4H^6O^5 = CH^3.C(OH).(CO^2H)^2$.

L'acide isosuccinique, par portions de 15 grammes, est chauffé en vase clos, à 100 degrés, avec 21 grammes de brome et 100 grammes d'eau. Après trois heures, le liquide décoloré contient l'acide isosuccinique monobromé de Byk, qu'il est inutile d'isoler. Le liquide limpide, débarrassé en partie de l'acide bromhydrique par un courant d'air, est additionné d'un excès d'oxyde d'argent, récemment préparé, puis chauffé modérément et filtré. On précipite l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré, on chauffe et on précipite par l'acétate de plomb ; le sel plombique est décomposé par l'hydrogène sulfuré et la solution est concentrée par évaporation (Schmöger).

D'après Kleemann, le cyanure de potassium, en présence du benzène, réagit sur l'anhydride acétique pour donner un cyanure d'acétyle dimoléculaire, $C^{12}H^6Az^2O^4$, que les acides et les bases dédoublent en acides acétique et cyanhydrique. Brunner a vu que lorsqu'on saponifie ce nitrile avec certaines précautions, en le traitant d'abord à froid par de l'acide chlorhydrique fumant, puis à chaud

par le même acide étendu, on obtient de l'acide acétique et de l'acide isomalique :

$$C^{12}H^6Az^2O^4 + 5H^2O^2 = 2AzH^3 + C^4H^4O^4 + C^8H^6O^{10}.$$

Brunner admet que cet acide de synthèse, qui fond à 138 degrés, puis se dédouble en gaz carbonique et acide lactique, est identique avec celui de Schmöger.

L'acide isomalique est en cristaux légèrement jaunâtres, qui paraissent appartenir au type clinorhombique. Il est inactif, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il commence à fondre vers 140 degrés, en se décomposant ; à 160 degrés, la décomposition est rapide : il se dédouble en gaz carbonique et acide lactique ordinaire :

$$C^8H^6O^{10} = C^2O^4 + C^6H^6O^6.$$

Chauffé à 100 degrés avec du brome et de l'eau, il se scinde en acide carbonique et en acide α_2-dibromopropionique.

Une solution ammoniacale neutre, à 5 pour 100 d'acide, précipite par le chlorure de baryum et non par le chlorure de calcium.

Le *sel de calcium* est une masse vitreuse, soluble.

Le *sel de baryum*, $C^8H^4Ba^2O^{10} + 2H^2O^2$, cristallise en tablettes à quatre pans. Il est soluble dans 100 parties d'eau bouillante (S.) ; il est d'abord amorphe et devient cristallin dans l'eau bouillante (B.).

Le *sel de plomb*, préparé avec l'acétate de plomb, est un précipité volumineux, qui devient rapidement cristallin. C'est une combinaison de sel plombique avec l'acétate de plomb (B.).

Le *sel d'argent*, $C^8H^4Ag^2O^{10}$, qui est peu soluble dans l'eau, se colore à la lumière. On l'obtient en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution d'acide, presque neutralisée par l'ammoniaque. Il est d'abord en flocons blancs, qui se transforment peu à peu en aiguilles jaunâtres, lentement à la température ordinaire, rapidement à 60 degrés.

III

ACIDE MÉTHYLTARTRONIQUE.

Équiv... $C^8H^6O^{10} = C^6H^3(C^2H^3)O^{10}$.
Atom... $C^4H^6O^5 = CH^3.C(OH)(CO^2H)^2$.

Cet acide a été obtenu par Böttinger en faisant bouillir pendant quelques heures l'acide amidé correspondant avec de l'hydrate de baryum.

Pour le préparer, on ajoute peu à peu 10 grammes d'acide pyrotartrique sur du cyanure de potassium finement pulvérisé, on ajoute 12 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et l'on verse le tout dans 20 grammes d'hydrate de baryum dissous dans 250 grammes d'eau; on fait bouillir pendant deux heures.

Cet acide, qui est probablement identique avec l'acide isomalique, est en cristaux rhomboédriques, fondant à 178 degrés en perdant de l'acide carbonique. Bouilli avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en gaz carbonique et acide lactique ordinaire.

IV

ACIDE ISOMALIQUE DE KAMMERER.

On utilise parfois en photographie une liqueur qui renferme du nitrate d'argent et du sucre de lait, dans laquelle on plonge des papiers imprégnés d'acide succinique et d'acide citrique. Après un usage prolongé, il s'y dépose des cristaux mamelonnés d'un sel argentique, $C^8H^4Ag^2O^{10}$, qui est isomère du malate d'argent, et dont on isole l'acide libre au moyen de l'hydrogène sulfuré. Cet acide, auquel Kämmerer a donné le nom d'*acide isomalique*, est isomérique avec l'acide diglycollique de Heintz.

Il est en cristaux incolores, transparents, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique; soluble dans l'eau et dans l'alcool, non déliquescent et sans action sur la lumière polarisée. Il fond à 149 degrés et se décompose vers 160 degrés en eau et en acide pyro-isomalique, $C^{12}H^8O^{10}$. Une solution concentrée d'acide iodhydrique est sans action sur lui, même à 150 degrés. Avec le perchlorure de phosphore, les isomalates fournissent un chlorure isomérique avec le chlorure de fumaryle.

L'*isomalate d'ammonium*, obtenu en saturant l'acide par l'ammoniaque, perd à l'évaporation de l'ammoniaque. Il reste une masse radiée, cristalline, fusible à 100 degrés, ayant pour formule :

$$C^8H^5(AzH^4)O^{10} + 2H^2O^2.$$

Le *sel neutre de potassium*, $C^8H^4K^2O^{10} + H^2O^2$, est en cristaux lamelleux, monocliniques.

Le *sel de calcium*, $C^8H^4C^2O^{10} + H^2O^2$, obtenu en saturant l'acide libre par la chaux, est sous forme d'une poudre amorphe, qui se transforme en lamelles au contact de l'eau.

Le *sel neutre de plomb*, $C^8H^4Pb^2O^{10}$, est une poudre amorphe, qui ne fond pas dans l'eau bouillante, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^8H^4Ag^2O^{10}$, est un précipité blanc, d'abord floconneux, à peine soluble, stable à 100 degrés; chauffé avec de l'eau, il se convertit en tables microscopiques, hexagonales. Traité par l'iodure d'éthyle, il se convertit en éther éthylique :

$$2C^4H^4(C^8H^6O^{10}),$$

liquide plus dense que l'eau, qui le dissout en le décomposant (K.).

Acide isofumarique.

Équiv... $C^8H^4O^8$.
Atom... $C^4H^4O^4$.

Anhydride de l'acide isomalique qui prend naissance lorsqu'on attaque les isomalates par le perchlorure de phosphore. Il se forme d'abord un dichlorure qu'on décompose par l'eau :

$$C^8H^2Cl^2O^4 + 2H^2O^2 = 2HCl + C^8H^4O^8.$$

Il donne avec la baryte et les sels de plomb des précipités amorphes. Il es réduit par le nitrate d'argent (K.).

V

ACIDE ACÉTOXYLGLYCOLLIQUE.

Équiv... $C^8H^6O^{10}$.
Atom... $C^4H^6O^5 = CH^2(OH).CO.CH(OH).CO^2H$.

Dans le but d'étudier l'acide diéthoxalique et de le différencier de l'acide leucique, Geuther et Wackenroder ont fait réagir le sodium sur l'éther éthoxacétique. Chauffé à 140 degrés, cet éther dissout du sodium pour former un composé sodé ; celui-ci, chauffé à 200 degrés avec de l'iodure d'éthyle, a fourni à la distillation fractionnée deux produits : l'un qui passe à 251-255 degrés, qui est un éther éthylglycollique ; l'autre qui est l'éther d'un acide diéthylglycollique, bouillant vers 270 degrés.

Conrad, qui a étudié cette réaction, opère ainsi qu'il suit : l'éther éthoxacétique est dissous dans son volume de benzine, puis additionné de sodium ; en chauffant avec précaution au bain-marie, l'éther dissout environ un dixième de son poids de sodium et se transforme en une masse brune, visqueuse, qu'on reprend, après refroidissement, par de l'acide acétique étendu de son volume d'eau. Il se sépare un liquide huileux, qu'on lave à l'eau et qu'on soumet à la distillation, après dessiccation sur le carbonate sodique. Ce qui passe au-dessous de 160 degrés est formé de benzine et d'éther éthoxacétique non attaqué ; la température monte rapidement à 200 degrés et la majeure partie du résidu distille entre 240 et 250 degrés ; après rectification, on obtient facilement l'éther de Geuther et Wackenroder :

$$2C^8H^4O^6(C^4H^4)^2 = C^4H^4(H^2O^2) + 3C^4H^4(C^8H^6O^{10}).$$

Cet éther triéthylique bout à 245 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES MALIQUES ET DE LEURS ISOMÈRES.

ANSCHUTZ. — Anhydride acétylmalique. *Soc. chim.*, XXXVII, 312.
BOTTINGER. — Acide méthyltartronique. *Deuts. chem. Gesells.*, XIV, 148; XVII, 141.
BOURGOIN. — Électrolyse de l'acide malique. *Soc. chim.*, IX, 427.
BRACONNOT. — Recherches sur l'acide malique. *Ann. phys. et chim.*, VI, 239; VIII, 149; LI, 329. — *Ann. chim.*, LXX, 255.
BREMER. — Sur les acides maliques actifs. *Soc. chim.*, XXV, 6; XXXIV, 492; XLVIII, 271.
BRUNNER. — Sur une synthèse de l'acide isomalique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 346.
CAHOURS. — Action du brome sur les malates alcalins. *Ann. chim. et phys.*, XIX, 507.
DESSAIGNES. — Transformation de l'acide tartrique en acide malique. *Compt. rend. de l'Acad.*, LI, 372.
DESSAIGNES et CHAUTARD. — Recherches sur les malates. *Journ. pharm. et chim.*, XIII, 243
DONAVAN. — Acide du *Sorbus aucuparia*. *Ann. chim. et phys.*, I, 285 (1816).
FITTIG et RÖDER. — Sur un nouvel acide isomérique avec l'acide itaconique. Acide brométhylmalonique. *Soc. chim.*, XL, 44.
FITZ. — Fermentation du malate de calcium. *Soc. chim.*, XXXIII, 190.
GAROT. — Extraction du malate de chaux des feuilles de frêne. *Journ. phys. et chim.* [3], XXIV, 308.
GINTL. — Sur les principes du *Fraxinus excelsior*. *Soc. chim.*, XIII, 184.
GOUPIL. — Préparation de l'acide malique avec le tabac. *Ann. chim. et phys.* [3], XXVII, 503.
GRAEGER. — Recherches sur l'acide malique. *Jahresb. der Chem.*, 796 (1872).
HAGEN. — Préparation de l'acide malique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXVIII, 257.
HOFF (Van't). — Contribution à l'étude des acides maliques. *Soc. chim.*, XLVI, 348.
HUMBOLDT et VAUQUELIN. — Malates de magnésie et d'alumine. *Ann. chim.*, XXVIII, 192.
KÆMMERER. — Sur deux nouveaux isomères de l'acide malique. *Soc. chim.*, 370 (1863). — *Soc. chim.*, IV, 137.
KÉKULÉ. — Transformation de l'acide succinique en acide malique. *Bull. Soc. chim.*, 1860. — *Ann. der Chem. und Pharm. spl.*, I, 360.
LENSSEN. — Acide malique. *Deuts. chem. Gesells.*, III, 966.
LIEBIG. — Composition de l'acide malique. *Pogg. Ann.*, XVIII, 35. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, V, 141; XXXVIII, 259. — *Ann. chim. et phys.*, XLIII, 259 (1830); LII, 434; LXVIII, 66.
LIPPMANN. — Acides organiques dans le jus de betterave. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 764.
LOYAL. — Transformation de l'acide fumarique en acide malique. *Soc. chim.*, XXVII, 220; XXXI, 418.
MASSOL. — Données techniques sur l'acide malique et les malates. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 151.
ORDONNEAU. — Sur l'acidité des fruits verts et sur la préparation de l'acide malique. *Soc. chim.*, VI, 261.
PASTEUR. — Acide malique et malates. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXI, 80.
— Acides maliques actif et inactif. *Ibid.*, XXXIV, 46.
PÉAN DE SAINT-GILLES. — Oxydation de l'acide malique par le permanganate de potassium. *Ann. chim. et phys.* [3], LV, 393.
PECHMANN. — Produits de la condensation de l'acide malique. *Soc. chim.*, XLIII, 567.
PELOUZE. — Mémoire sur les produits de la distillation de l'acide malique. *Ann. chim. et phys.*, LVI, 72.
PICTET. — Transformation de l'acide fumarique en acide malique. *Soc. chim.*, XXXVII, 312.
PIRIA. — Sur l'asparagine et l'acide aspartique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXII, 160.
REINSCH. — Acide malique du *Rhux coriariæ*. *Zeits. für Chem.*, 221 (1866).
SARANEJEW. — Acide malique dérivé de l'acétylène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXVI, 275.
SCHEELE. — Découverte de l'acide malique. *Opusc.*, II, 195.
SCHMÖGER. — Sur l'acide isomalique. *Soc. chim.*, XXVIII, 115, 149; XXXIII, 69.
SCHNEIDER. — Inversion du pouvoir rotatoire de l'acide malique par simple changement de la concentration. *Soc. chim.*, XXXV, 385.
SCHOONBROODT. — Transformation du sucre de canne en acide malique. *Bull. Soc. chim.*, 77 (1861).
SCHRÖDER. — Densité de l'acide malique. *Deuts. chem. Gesells.*, XII, 1611.

TANATAR. — Acides maléique et malique inactifs. *Soc. chim.*, VII-VIII, 561.
TROMMSDORFF. — Sur le prétendu acide malique qu'on obtient en traitant le sucre par l'acide nitrique. *Ann. chim. et phys.*, LIX, 320.
VAUQUELIN. — Recherches sur l'acide malique. *Ann. chim.*, XXXIV, 127. — *Ann. chim. et phys.*, VI, 377. — Sa présence dans le tabac. *Ann. chim.*, LXXI, 139; dans la joubarbe, XXXIV, 127; V, 95.
WEITH. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide malique. *Soc. chim.*, XXX, 270.
WERIGO et TANATAR. — Sur l'acide fumarique et l'acide malique inactif, dérivés de l'acide glycérique. *Soc. chim.*, XXIV, 195.

III

ACIDES $C^{10}H^8O^{10}$.

I

ACIDE α-ÉTHYLTARTRONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^8O^{10} = C^6H^3(C^4H^5)O^{10}$.
Atom... $C^5H^8O^5 = C^2H^5.C(OH).CH(CO^2H)^2$.

Préparé par Conrad et Guthzeit en saponifiant par l'eau de baryte l'éther chloro-isopyrotartrique :

$$C^4H^4(C^{10}H^7ClO^8) + 2H^2O^2 = C^4H^6O^2 + HCl + C^{10}H^8O^{10}.$$

Il est d'abord sous forme d'un liquide sirupeux, qui se prend bientôt en une masse cristalline fondant à 98 degrés, en dégageant du gaz carbonique. A 180 degrés, il se dédouble en acide carbonique et en acide α-oxybutyrique :

$$C^{10}H^8O^{10} = C^2O^4 + C^8H^8O^6.$$

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on saponifie le cyanure de propionyle dimoléculaire, $2(C^8H^5AzO^2)$, obtenu en faisant réagir le cyanure de potassium sur l'anhydride propionique en solution éthérée, on obtient à la fois de l'acide propionique et de l'acide éthyltartronique :

$$2(C^8H^5AzO^2) + 5H^2O^2 + 2HCl = 2AzH^4Cl + C^6H^6O^4 + C^{10}H^8O^{10}.$$

Cet acide éthyltartronique est identique à celui qu'on obtient en traitant par les alcalis l'acide chloréthylmalonique :

$$C^6H^3Cl(C^4H^5)O^8 + H^2O^2 = HCl + C^{10}H^8O^{10}.$$

Il cristallise avec une molécule d'eau, dans laquelle il fond entre 64 et 70 degrés ; sec, il fond à 115-116 degrés, en se décomposant. Chauffé au-

dessus de son point de fusion jusqu'à 180 degrés, il perd de l'oxyde de carbone et donne par le refroidissement une masse cristalline, représentant l'acide α-oxybutyrique.

L'acide sulfurique le décompose avec dégagement d'oxyde de carbone.

Le *sel de baryum* cristallise avec deux molécules d'eau.

Le *sel d'argent* est anhydre et insoluble (Brunner).

II

ACIDE β-OXYÉTHYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{10} = C^{6}H^{3}(C^{4}H^{5})O^{10}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{3} = CH^{3}.CH(OH).CH(C^{2}O^{4}H^{2})$.

Il prend naissance, en même temps que l'acide malonique, lorsqu'on abandonne pendant deux jours 1 partie d'éther éthylidène-malonique avec 20 parties d'eau de baryte :

$$2C^{4}H^{4}(C^{10}H^{6}O^{8}) + 3H^{2}O^{2} = 2C^{4}H^{6}O^{2} + C^{10}H^{8}O^{10}.$$

On obtient des sels barytiques insolubles ou peu solubles, notamment le malonate de baryum, ainsi qu'un sel soluble, précipitable par l'alcool.

Liquide sirupeux, donnant un sel d'argent, $C^{10}H^{6}Ag^{2}O^{10}$, qui est sous forme d'une masse blanche, amorphe, pulvérulente (Komnenos).

III

ACIDE γ-OXÉTHYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{10}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{5} = OH.CH^{2}.CH^{2}.CH(CO^{2}H)^{2}$.

En faisant réagir une molécule de bromure d'éthylène sur une molécule de sodomalonate d'éthyle, Fittig et Röder ont obtenu un acide cristallisé, fusible à 139 degrés, $C^{10}H^{6}O^{8}$, qui se combine à l'acide bromhydrique pour former de l'acide γ-brométhylmalonique, fusible à 116 degrés. Bouilli avec de l'eau, cet acide bromé se convertit en anhydride de l'acide γ-oxéthylmalonique ; mais avec de l'eau de baryte, il y a formation d'oxéthylmalonate de baryum. Lorsqu'on fait bouillir l'acide éthylenmalonique avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, il se transforme en acide oxéthylmalonique (F. et R.). Vers 120 degrés, il se dédouble en gaz carbonique et butyrolactone :

$$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{8}H^{6}O^{4}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{0}Ba^{2}O^{10} + 3Aq$, est une masse cristalline, qui perd une molécule d'eau à 100 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^6Ag^2O^{10}$, est une poudre blanche, volumineuse, qui devient cristalline dans l'eau chaude (F. et R.).

Acide carbobutyrolactonique.

Équiv... $C^{10}H^6O^8$.

Atom... $C^5H^6O^4 = \underset{|}{C}H^2.CH^2.\underset{|}{C}H.CO^2$ (O———CO reliant les deux carbones marqués).

Liquide sirupeux qui n'est pas enlevé par l'éther à sa solution aqueuse. Chauffé à 120 degrés, il se décompose en gaz carbonique, anhydride de l'acide γ-oxybutyrique, et en un acide qui a pour formule $C^8H^6O^4$.

IV

ACIDE ITAMALIQUE.

Atom... $C^{10}H^8O^{10} = C^{10}H^6(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Équiv... $C^5H^8O^5 = CH^2(OH).CH(CO^2H).CH^2(CO^2H)$.

Il a été obtenu, en 1867, par Swarts, en traitant par l'eau ou les alcalis l'acide itachloropyrotartrique. On arrive au même résultat avec l'acide itabromopyrotartrique :

$$C^{10}H^7ClO^8 + H^2O^2 = HCl + C^{10}H^8O^{10}.$$

Il se forme également lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau et de la craie le paraconate de calcium (Beer).

Pour le préparer au moyen du dérivé chloré ou bromé, on chauffe ces dérivés avec de l'eau et du carbonate de chaux en excès; on neutralise par la chaux, on fait bouillir, on filtre, on concentre et on précipite par l'alcool. On obtient ainsi de l'itamalate de calcium, qu'on lave avec de petites quantités d'eau chaude, pour enlever le bromure de calcium qui l'accompagne.

Ce sel est une poudre crayeuse, très peu soluble dans l'eau, retenant une molécule d'eau de cristallisation, qui n'est enlevée qu'à une température de 175-180 degrés. Il est susceptible de cristalliser en aiguilles avec trois équivalents d'eau. Lorsqu'on cherche à isoler l'acide, au moyen de l'acide oxalique, on obtient une masse radiée, déliquescente, fusible à 57-58 degrés, qui représente son anhydride, l'acide paraconique, $C^{10}H^6O^8$; l'itamalate d'argent, décomposé par l'acide sulfhydrique, conduit au même résultat (Beer).

On peut conclure de ces faits que l'acide itamalique ne peut exister à l'état de liberté : il se comporte comme les acides diatérébique et méthyloxyglutarique, par exemple; inversement, les bases transforment l'acide paraconique en itamalates (Swarts); seuls, les paraconates de calcium et d'argent présentent une certaine stabilité; mais, si le premier de ces sels n'est pas transformé en

itamalate par l'eau, la transformation est complète par une ébullition prolongée avec la craie (Beer).

L'*itamalate d'ammonium*, $C^{10}H^7(AzH^4)O^5 + C^{10}H^8O^{10}$, est sous forme d'une masse fibreuse, qui cristallise dans l'eau bouillante en tables hexagonales.

Le *sel de sodium*, $C^{10}H^6Na^2O^{10}$, se prépare au moyen de l'acide monobromopyrotartrique et du carbonate de calcium. En traitant le produit de la réaction par l'alcool, il se dépose une masse gommeuse qui, reprise par l'eau bouillante, donne à l'évaporation des aiguilles très déliquescentes.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^6Ca^2O^{10} + H^2O^2$, est une poudre blanche, peu soluble, qui ne reste dissoute par concentration qu'à l'état impur (Beer).

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^6Pb^2O^{10} + Aq$, est un précipité blanc, caillebotté, qui fond dans l'eau bouillante en devenant anhydre.

Le *sel de cuivre*, $C^{10}H^6Cu^2O^{10}$, se prépare par double décomposition; c'est une poudre cristalline, d'un vert bleuâtre. En opérant la saturation avec de l'hydrate de cuivre, on obtient un sel basique qui a pour formule :

$$C^{10}H^6Cu^2O^{10} + CuO.$$

L'*itamalate d'argent*, $C^{10}H^6Ag^2O^{10} + H^2O^2$, préparé à froid, est gélatineux, hydraté. Précipité à l'ébullition, dans des solutions étendues, il est anhydre et cristallin (S.).

Acide paraconique.

Équiv... $C^{10}H^6O^8$.

Atom... $C^5H^6O^4 = CO^2H.CH\left<\begin{array}{l}CH^2.CO\\ \quad\quad\ \ |\\ CH^2.O\end{array}\right.$

On peut le considérer comme l'anhydride de l'acide précédent (voy. p. 27).

Acide chloritamalique.

Équiv... $C^{10}H^7ClO^{10}$.
Atom... $C^5H^7ClO^5$.

Traité par l'acide hypochloreux, l'acide citraconique se convertit en un acide auquel Carius a donné le nom d'acide monochlorocitramalique. Wilm, qui a essayé de préparer un corps analogue avec l'acide itaconique, n'a pu isoler que le produit de décomposition de cet acide par l'eau, l'acide itatartrique. Morawski a réussi à préparer l'acide monochloritamalique en faisant passer, jusqu'à saturation, un courant de chlore dans une solution aqueuse d'itaconate de sodium. Pour l'isoler, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on chauffe dans une cornue, au bain-marie; il distille une petite quantité d'un liquide huileux à odeur irritante; ce qui reste comme résidu est repris par l'éther, qui abandonne à l'évaporation une masse sirupeuse; celle-ci, reprise par l'éther, laisse

à l'évaporation spontanée un produit cristallin, qu'il suffit d'introduire dans le liquide sirupeux pour en déterminer la cristallisation; on comprime les cristaux et on les purifie par des *cristallisations* répétées dans l'eau.

Il est en petits cristaux, mal développés, très solubles dans l'eau, fusibles à 150 degrés (S.). Sa solution concentrée ne précipite pas par l'acétate de baryum, ce qui la différencie de celle de l'acide chlorocitramalique.

Les chloritamalates sont peu stables : ils se décomposent déjà à l'évaporation spontanée, avec formation d'un chlorure métallique.

Le *sel de calcium*, bouilli avec de l'eau, donne du chlorure de calcium et de l'oxyparaconate de calcium, $C^{10}H^5CaO^{10}$, sel que la chaux transforme à l'ébullition en itatartrate de calcium.

Chauffé avec de l'eau de baryte en excès, l'acide chloritamalique engendre de l'acide oxyitaconique, $C^{10}H^6O^{10}$.

V

ACIDE CITRAMALIQUE.

Équiv... $C^{10}H^8O^{10} = C^8H^4(C^2H^4O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^5H^8O^5 = CO^2H.CH^2.C(OH)(CH^3).CO^2H$.

Syn. — *Acide α-méthylmalique.* — *Acide β-hydroxypyrotartrique.*

Cet homologue supérieur de l'acide malique a été obtenu, en 1864, par Carius, en traitant par l'hydrogène naissant l'acide chlorocitramalique, obtenu synthétiquement en fixant les éléments de l'acide hypochloreux sur l'acide citraconique :

$$C^{10}H^7ClO^{10} + H^2 = HCl + C^{10}H^8O^{10}.$$

Pour le préparer, on chauffe avec du zinc grenaillé une solution au dixième d'acide monochloré, tant qu'il se dégage de l'hydrogène; au besoin, on ajoute une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique et on prolonge la digestion avec le zinc; on neutralise avec l'ammoniaque, on ajoute beaucoup d'eau et on précipite par l'acétate de plomb. Le précipité est lavé, délayé dans de l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. On sépare le sulfure de plomb, on évapore au bain-marie et on reprend à plusieurs reprises le résidu par de petites quantités d'eau, en évaporant chaque fois, jusqu'à ce que le produit soit exempt d'acide chlorhydrique. Carius, après précipitation au noir animal, n'a obtenu qu'un sirop incristallisable, qui se transforme dans le vide en une masse amorphe, transparente, déliquescente, dont la solution paraît sans action sur la lumière polarisée.

A 25 grammes de cyanure de potassium finement pulvérisé, on ajoute le double de son poids d'éther acétylacétique dissous dans 150 grammes d'éther ordinaire ; le mélange étant refroidi à la glace, on l'additionne peu à peu, et en agitant, d'une quantité calculée d'acide chlorhydrique saturé à 10 degrés;

on abandonne le tout dans un vase bien bouché. Après une quinzaine de jours, on recueille la couche éthérée, on l'évapore au bain-marie et on fait bouillir le résidu pendant sept à huit heures avec de l'acide chlorhydrique concentré ; à l'évaporation, il reste un produit qu'on reprend par l'éther acétique, véhicule qui l'abandonne en grands cristaux incolores : c'est l'acide β-hydroxypyrotartrique de Michael et Tissot, fondant à 119 degrés, identique du reste avec l'acide citramalique.

D'après Morawski, on peut l'obtenir en gros cristaux, fusibles à 119 degrés. Vers 130 degrés, il perd de l'eau et se convertit en acide citraconique, à la manière de l'acide malique, qui se change en acide fumarique :

$$C^{10}H^8O^{10} - H^2O^2 = C^{10}H^6O^8.$$

Les sels neutres cristallisent assez bien, tandis que les sels acides sont généralement amorphes.

Le *sel d'ammonium* est en prismes microscopiques, déliquescents, qui fondent à 145 degrés, pour se décomposer à 151-160 degrés (M. et T.).

Le *citramalate de potassium*, $C^{10}H^6K^2O^{10}$ (à 100 degrés), est sous forme de tablettes rhombiques (C.).

Le *citramalate de baryum* a pour formule :

$$C^{10}H^6Ba^2O^{10} + H^2O^2.$$

Le *citramalate de calcium*, $C^{10}H^7CaO^{11} + 5\,Aq$, est en aiguilles microscopiques (M.).

Le *sel neutre*, $C^{10}H^6Ca^2O^{10} + 2\,H^2O^2$, se précipite lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium dans une solution concentrée de sel ammoniacal ; à chaud et dans des solutions étendues, il se dépose par le refroidissement des écailles, peu solubles, ne retenant que trois équivalents d'eau. Il est moins soluble à chaud qu'à froid.

Le *sel de baryum acide*, $C^{10}H^5BaO^{10} + H^2O^2$, est en croûtes peu solubles.

Le *sel neutre* est gommeux.

Le *sel de zinc*, $C^{10}H^6Zn^2O^{10} + 2\,H^2O^2$, est en cristaux cubiques, brillants, microscopiques, devenant anhydres vers 200 degrés.

Le *sel neutre de plomb* a pour formule :

$$C^{10}H^6Pb^2O^{10} + 7\,Aq.$$

En précipitant par l'acétate de plomb le citramalate d'ammonium, il se dépose un corps amorphe qui devient rapidement cristallin, ayant pour composition :

$$C^{10}H^6Pb^2O^{10}.2\,PbO + 3\,H^2O^2.$$

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^6Ag^2O^{10}$, cristallise en aiguilles solubles dans l'eau. détonant par la chaleur (M.), brunissant à l'air (M. et T.).

Acide chlorocitramalique.

Équiv... $C^{10}H^{7}ClO^{10}$.
Atom... $C^{5}H^{7}ClO^{5} = CH^{3}.C(OH)(CO^{2}H).CHCl.CO^{2}H$.

Il a été formé synthétiquement par Carius en fixant les éléments de l'acide hypochloreux sur l'acide citraconique :

$$C^{10}H^{6}O^{8} + ClHO^{2} = C^{10}H^{7}ClO^{10}.$$

Il prend naissance lorsqu'on chauffe une solution aqueuse d'acide citradichloropyrotartrique, $C^{10}H^{6}Cl^{2}O^{8}$ (Gottlieb), ou d'acide mésadichloropyrotartrique (Morawski); il se produit encore, en même temps que l'acétone trichloré, lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution aqueuse de mésaconate de sodium (M.).

Pour le préparer, on fait passer un courant de chlore dans une dissolution modérément concentrée de citraconate de sodium, tant que le mélange reste limpide ; dès que la liqueur se trouble, on l'additionne d'acétate de plomb, on lave le précipité à l'eau froide, on y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et on évapore au bain-marie à siccité ; le résidu est purifié par cristallisation dans l'éther.

Melikow et Feldmann ont constaté que l'acide citraconique libre, $C^{10}H^{6}O^{8}$, fixe aussi facilement que son sel de baryum les éléments de l'acide hypochloreux, mais que cet acide fond à 139 degrés et non à 100 degrés comme l'indique Gottlieb.

Il est en cristaux rhombiques, fondant à 100 degrés pour se prendre par le refroidissement en une masse vitreuse (G.). Chauffé avec 10 parties d'eau à 110-120 degrés, il reproduit l'acide citramalique, avec séparation de gaz carbonique et production d'acétone :

$$C^{10}H^{7}ClO^{10} = HCl + 2C^{2}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{2}.$$

Bouilli avec de l'eau, le sel de baryum fournit du citratartrate de baryum, du chlorure de baryum, avec un peu d'acide carbonique et d'acétone; sous l'influence d'un excès de baryte, on obtient du citratartrate et de l'oxycitraconate de baryum (M.).

Les chlorocitramalates ont été étudiés par Gottlieb.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{5}ClBa^{2}O^{10} + 4H^{2}O^{2}$, est sous forme de tablettes microscopiques, fort peu solubles dans l'eau froide ; à chaud, la solubilité augmente, mais le sel se décompose. Sous la cloche sulfurique, il perd deux molécules d'eau à 30-40 degrés.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{5}ClPb^{2}O^{10} + 4H^{2}O^{2}$, se dépose dans des solutions étendues sous forme de cristaux écailleux, perdant aisément la moitié de leur eau de cristallisation.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{5}ClAg^{2}O^{10}$, est en fins cristaux, qui se décomposent facilement avec formation de chlorure d'argent.

Acide hydrochloroxycitraconique.

Équiv... $C^{10}H^7ClO^{10}$.
Atom... $C^5H^7ClO^5 = CH^3.CCl(CO^2H).CH(OH).CO^2H$.

Obtenu par Morawski, en chauffant pendant une heure, à 110-120 degrés, l'acide oxycitraconique avec de l'acide chlorhydrique fumant :

$$C^{10}H^6O^{10} + HCl = C^{10}H^7ClO^{10}.$$

Le contenu des tubes, à peine coloré, laisse déposer peu à peu de belles lames rhombiques, isomériques avec les acides chloritamalique et chlorocitramalique. La réaction a lieu à zéro, avec une solution saturée d'acide chlorhydrique (Melikow et Feldmann).

L'eau le dissout facilement et l'abandonne en beaux cristaux tabulaires; il est également soluble dans l'éther. Il fond à 160 degrés (M.), à 162 degrés (M. et F.), en moussant beaucoup, par suite d'un commencement de décomposition; à une température plus élevée, il se décompose en oxyde de carbone, gaz carbonique, acides chlorhydrique et propionique :

$$C^{10}H^7ClO^{10} = HCl + C^6H^6O^4 + C^2O^4 + C^2O^2.$$

L'amalgame de sodium le convertit en acide citramalique. Tissot et Michael n'ont pas obtenu le même résultat : ils pensent que le corps ainsi préparé est de l'acide α-oxyglutarique.

Il se dédouble facilement sous l'influence des bases, ce qui rend difficile la préparation de ses sels.

Sa solution aqueuse, saturée par l'ammoniaque, donne avec le nitrate d'argent un précipité qui renferme du chlorure d'argent. Avec l'acétate de plomb, il se forme un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif; les chlorures de baryum et de calcium paraissent sans action; mais, après quelques jours, il se dépose de fines aiguilles d'oxycitraconate de baryum, accompagnées de carbonate barytique.

Lorsqu'on neutralise l'acide libre par l'eau de baryte, la solution limpide donne à l'ébullition du carbonate de baryum, il se dégage du gaz carbonique et il se forme un produit doué d'une odeur désagréable; finalement, la solution renferme du chlorure et de l'oxycitraconate de baryum; en présence d'un excès de baryte, on n'obtient que les deux derniers sels.

Acide hydrobromoxycitraconique.

Équiv... $C^{10}H^7BrO^{10}$.
Atom... $C^5H^6BrO^5$.

Obtenu par Scherks en combinant l'acide bromhydrique avec l'acide oxycitraconique, $C^{10}H^6O^{10}$.

Il est en fins cristaux, fusibles à 156 degrés, en se décomposant.

VI

ACIDE OXYPYROTARTRIQUE.

Équiv... $C^{10}H^8O^{10} = C^{10}H^6(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^5H^8O^5 = CH^3.C(OH).CO^2H$
$CH^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide β-hydroxypyrotartrique.* — *Acide α-méthyloxysuccinique.* *Acide α-méthylmalique.*

Il a été obtenu en 1877 par Demarcay, en traitant par l'acide cyanhydrique l'éther acétylacétique, qui est un dérivé acétonique. On chauffe un mélange à poids égaux au bain-marie, pendant trois jours; on enlève l'excès d'acide cyanhydrique, on ajoute à chaud de l'acide chlorhydrique et on chauffe longtemps au bain-marie pour chasser ce dernier; on reprend par l'éther, qui laisse à l'évaporation un liquide brun sirupeux.

En sa qualité d'acétone, l'éther acétylacétique fixe les éléments de l'acide cyanhydrique anhydre, à la manière de l'acétone ordinaire :

$$C^4H^4(C^8H^6O^6).C^2AzH + HCl + 3H^2O^2 = AzH^4Cl + C^4H^6O^2 + C^{10}H^8O^{10}.$$

En traitant l'acide isovalérianique par l'acide nitrique, Dessaignes a signalé la formation de deux corps azotés: l'un neutre et l'autre acide, ainsi qu'un acide déliquescent. D'après Bredt, ce dernier est le produit principal de la réaction et il est identique avec l'acide méthyloxysuccinique de Demarcay. On le purifie en faisant bouillir la solution aqueuse du sel calcique; il se fait un précipité qu'on décompose par l'acide chlorhydrique:

$$C^{10}H^{10}O^4 + 4O^2 = H^2O^2 + C^{10}H^8O^{10}.$$

Il se fait, en outre, dans cette réaction de l'acide nitrovalérique, et de l'isobutane ou de l'isopropane dinitré.

Bredt conseille de le préparer par le procédé suivant, qui n'est qu'une modification de celui de Demarcay :

L'éther acétylacétique, étendu de cinq à six fois son volume d'éther ordinaire, est additionné de la quantité théorique de cyanure de potassium et d'acide chlorhydrique concentré. Après quinze jours, on décante, pour séparer le chlorure de potassium; à l'évaporation, il reste un cyanure jaunâtre, qu'on saponifie à l'ébullition par l'acide chlorhydrique. On chasse l'excès de réactif au bain-marie, et, en reprenant par l'éther, il reste une masse jaune, sirupeuse, qu'on purifie en passant par le sel calcique. On peut aussi neutraliser par l'ammoniaque, précipiter par l'acétate basique de plomb et décomposer le sel plombique par l'hydrogène sulfuré (Morris).

L'acide oxypyrotartrique est en aiguilles étoilées, déliquescentes, fondant à

106 degrés (B.), à 108 degrés (M.), décomposables à une température plus élevée, vers 200 degrés, en eau et anhydride citraconique, qui passe vers 210 degrés :

$$C^{10}H^{8}O^{10} = 2H^{2}O^{2} + C^{10}H^{4}O^{6}.$$

Il se fait, en même temps, par suite d'une réaction secondaire, un peu d'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'acide acétique et des alcools inférieurs, probablement de l'alcool isopropylique. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Théoriquement, l'acide oxypyrotartrique, traité par l'acide iodhydrique, devrait fournir de l'acide pyrotartrique. Morris n'a obtenu que du gaz carbonique et de l'acide butyrique, qui s'est volatilisé pendant l'évaporation.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{6}Ba^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, préparé avec l'acide libre et le carbonate de baryum, puis séché sous la cloche sulfurique, est une masse vitreuse, déliquescente, perdant son eau de cristallisation à 150 degrés ; sa solution est assez stable, car elle ne s'altère pas à 100 degrés (B.).

Les *sels de potassium* et *de calcium* sont des masses cristallisées, déliquescentes. Le dernier a pour formule :

$$C^{10}H^{6}Ca^{2}O^{10} + 3Aq.$$

L'acide libre et les sels neutres ne précipitent pas par l'acétate de plomb ; mais en liqueur basique, il se fait un précipité blanc, dense, qui devient granuleux à l'ébullition et qui paraît avoir pour composition :

$$C^{10}H^{6}Pb^{2}O^{10} + 2PbO.$$

Le *sel de cuivre* est basique, non cristallin (M.).

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{6}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité blanc, volumineux, soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement en lames tabulaires.

Michael et Tissot ont examiné comparativement les acides citramalique et méthyloxysuccinique de Demarcay, qui ont été considérés comme différents par Morris et Bredt.

Ils ont préparé le premier en traitant l'éther acétylacétique par l'acide cyanhydrique naissant. Il fond à 119 degrés, comme l'acide citramalique de Carius, et ses sels possèdent les mêmes propriétés que ceux de ce dernier acide. Ils sont donc probablement identiques et non isomériques. C'est également l'opinion de Wislicenus, qui les considère comme identiques et qui leur donne le nom d'acide α-méthylmalique.

VII

ACIDE β-MÉTHYLMALIQUE.

Équiv... $C^{10}H^8O^{10} = C^8H^4(C^2H^4O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^5H^8O^5 = CO^2H.CH(OH).CH(CH^3).CO^2H$.

SYN. — *Acide β-méthyloxysuccinique.* — *Acide α-hydroxypyrotartrique.*

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, l'éther méthyloxalacétique fixe une molécule d'hydrogène et se change en éther β-éthylmalique :

$$2C^4H^4(C^{10}H^6O^{10}) + H^2 = 2C^4H^4(C^{10}H^8O^{10}).$$

Par suite de l'alcalinité de la liqueur, il s'opère une saponification partielle avec production d'éther acide et même d'acide β-méthylmalique libre, dans la proportion de 25 pour 100 du premier et de 20 pour 100 environ du second, lorsqu'on opère ainsi qu'il suit :

A 50 grammes d'éther méthyloxalacétique, on ajoute 500 grammes d'eau, puis, peu à peu, 700 à 720 grammes d'amalgame de sodium à 2,5 pour 100; il faut agiter constamment, refroidir de temps en temps et neutraliser par l'acide sulfurique dilué.

En épuisant la liqueur neutre par l'éther, on enlève l'éther β-méthylmalique. La solution aqueuse, contenant des sels sodiques et l'acide libre, est épuisé par l'alcool absolu bouillant après concentration ; en répétant la même opération sur le résidu de l'évaporation de l'alcool, de manière à éliminer le sulfate sodique, on obtient finalement par concentration le sel sodique de l'éther acide, sous forme de belles aiguilles incolores.

Pour isoler directement l'acide libre, on ajoute de l'eau de baryte au liquide épuisé par l'éther : l'acide sulfurique est précipité et l'éther acide est saponifié à chaud ; on neutralise par l'acide azotique la liqueur filtrée et on la précipite par l'acétate basique ou le nitrate de plomb. Avec ce dernier sel, comme pour l'acide citramalique de Carius, le précipité ne se forme que lorsqu'on a ajouté une certaine quantité de réactif et un excès de ce dernier le redissout. Le sel de plomb lavé est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Pour avoir l'acide pur, on décompose le sel sodique par une quantité calculée d'acide sulfurique étendu, on filtre, on évapore et on épuise par l'éther ; à l'évaporation, ce dernier laisse un sirop incolore, qui se prend en une masse qu'on fait cristalliser dans l'eau (W. Wislicenus).

L'acide β-méthylmalique est une poudre blanche, cristalline, qui fond à 119-120 degrés, comme l'isomère α. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé au bain d'huile, dans un courant d'air sec, il se dédouble en eau et en anhydride citraconique, et le résidu de la distillation est de l'acide mésaconique :

$$C^{10}H^8O^{10} = H^2O^2 + C^{10}H^6O^8.$$

Le *sel de sodium*, $C^{10}H^6Na^2O^{10} + 3Aq$, se prépare en traitant une quantité

exactement pesée d'éther β-méthylmalique ou du sel sodique de l'éther acide, en présence de l'eau, par une quantité calculée de sodium dissous dans l'alcool absolu.

C'est un sel blanc, bien cristallisé, lorsqu'on le précipite de sa solution aqueuse par l'alcool. Il perd la majeure partie de son eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{6}Ba^{2}O^{10} + 5\,Aq$, se forme au moyen du sel précédent et du chlorure de baryum.

Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud. Une solution saturée l'abandonne peu à peu en lamelles brillantes, dont l'aspect microscopique est caractéristique.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^{6}Ca^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$, est une poudre blanche, amorphe, ne perdant son eau de cristallisation qu'au-dessus de 140 degrés.

Le *sel de zinc*, $C^{10}H^{6}Zn^{2}O^{10} + 6H^{2}O^{2}$, obtenu en traitant le sel sodique par le sulfate de zinc, cristallise en beaux prismes caractéristiques.

Les *sels de cuivre* et *de nickel* sont très solubles.

Le *sel de plomb*, $C^{15}H^{6}Pb^{2}O^{15} + H^{2}O^{2}$, est une poudre amorphe, très peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, perdant à 110 degrés son eau de cristallisation.

Le *sel d'argent* est une poudre blanche, amorphe, qui se décompose partiellement dans l'eau bouillante.

L'*éther éthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{10}H^{8}O^{10})$, est une huile épaisse, incolore, à odeur faiblement éthérée. Il bout à 250 degrés sous la pression de 0,745 et à 138 degrés sous celle de 18 millimètres. Saponifié par la soude, il fournit un sel sodique bien cristallisé.

Le *sel de sodium de l'éther acide*, $C^{4}H^{4}(C^{10}H^{7}NaO^{10})$, cristallise dans l'alcool en belles aiguilles.

Les *sels d'argent*, *de cadmium* et *de mercure* de cet acide-éther sont également cristallisés (Wislicenus).

En comparant les propriétés des acides citramalique, oxypyrotartrique et β-méthylmalique, Wislicenus admet l'identité des deux premiers, constituant dès lors l'acide α-méthylmalique. L'isomère β en est très rapproché, car il a le même point de fusion, mais il fournit des sels différents.

VIII

ACIDE α-OXYGLUTARIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{10}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{5} = CO^{2}H.CH(OH).CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide oxypyrotartrique normal. — Acide glutanique. Acide α-hydroxypyrotartrique.*

Il a été découvert en 1867, par Ritthausen, en attaquant l'acide glutamique par l'acide azoteux; le liquide, saturé par la craie, fournit le sel de chaux correspondant.

Lippmann a constaté sa présence dans les mélasses.

On le prépare en décomposant par le nitrite de potassium une solution étendue de chlorhydrate d'acide glutamique. On peut encore plus simplement faire passer un courant d'acide azoteux dans une solution d'acide libre ; on évapore au bain-marie et on épuise par l'éther (Markownikow). On peut le purifier en passant par le sel de zinc (L.).

D'après Wolff, lorsqu'on ajoute peu à peu 1 partie de nitrite de potassium dans une solution étendue et refroidie de chlorhydrate d'acide glutamique, et qu'on fait bouillir avec de l'eau et du carbonate de zinc, on obtient un sel de zinc que l'hydrogène sulfuré transforme en fines aiguilles microscopiques, d'acide butyrolactone-γ-carbonique, $C^{10}H^{6}O^{8}$, anhydride lactique de l'acide hydroxyglutarique ; ce dernier s'obtient cependant en évaporant à froid une solution aqueuse de lactone, mais la transformation est incomplète. Wolff pense que ce mélange constitue les acides de Ritthausen et Markownikow.

Il a une saveur très acide, reste longtemps visqueux et finit par cristalliser sous la cloche sulfurique. Il est alors en petits cristaux, fusibles à 72-73 degrés, se transformant en anhydride vers 190 degrés. Réduit à 120 degrés par l'acide iodhydrique, il est ramené à l'état d'acide pyrotartrique normal.

L'*oxyglutarate de calcium*, $C^{10}H^{6}Ca^{2}O^{10} + Aq$, est un précipité floconneux, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de magnésie*, $C^{8}H^{6}Mg^{2}O^{10} + 4H^{2}O^{2}$, est en tablettes rhombiques, microscopiques.

Le *sel de zinc*, $C^{8}H^{6}Zn^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$, est à peine soluble dans l'eau froide.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{6}Pb^{2}O^{10} + Aq$, est un sel blanc, très dense, presque insoluble dans l'eau bouillante.

Lorsqu'on sature l'acide libre par le carbonate de plomb, il se produit un sel basique tout à fait insoluble.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{6}Ag^{2}O^{10} + Aq$, est un précipité blanc, caillebotté (R.).

IX

ACIDE β-OXYGLUTARIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{10} = C^{8}H^{6}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{5} = OH.CH(CH^{2}.CO^{2}H)^{2} = CO^{2}H.CH^{2}.C(OH).CH^{2}.CO^{2}H$.

On traite à froid par l'amalgame de sodium à 4 pour 100, en faisant passer un courant de gaz carbonique, une solution à 10 pour 100 d'acide acétone-carbonique, $C^{10}H^{6}O^{10}$, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, acidulée par l'acide chlorhydrique, et extraite par l'éther, ne donne plus la réaction du chlorure ferrique. On acidule alors par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on reprend par l'alcool. Le produit brut est purifié en passant par le sel cuivrique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. Le rendement est de 50 pour 100.

L'acide β-oxyglutarique est en aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 95 degrés. Il est facilement soluble dans l'eau. L'acide sulfurique à 60 pour 100, le chlorure d'acétyle à l'ébullition, et même la distillation le déshydratent avec formation d'acide glutaconique. Chauffé à 180 degrés pendant quatre heures avec huit fois son poids d'acide iodhydrique fumant, il se convertit en acide glutarique, $C^{10}H^{8}O^{8}$; on évapore, on épuise par l'éther et on fait cristalliser; le rendement est de 90 pour 100 (Pechmann et Jenisch).

Le *sel de cuivre*, $C^{10}H^{6}Cu^{2}O^{10}$, qui sert à purifier l'acide brut, est un précipité bleu, cristallin.

Acide méthoxyglutarique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10} = C^{8}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{5} = CH(OCH^{3})(CH^{2}.CO^{2}H)^{2}$.

Riabinin a préparé les éthers méthylique et éthylique du diallylcarbinol en faisant réagir les iodures méthylique et éthylique sur le dérivé sodique de cet alcool. Oxydé par le permanganate, l'éther méthylique fournit de l'acide carbonique, de l'acide oxalique et de l'acide β-méthoxyglutarique, $C^{10}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{8}$.

Pour préparer ce dérivé méthylé, on abandonne au repos un mélange formé de 16 grammes d'éther méthylique, 134 grammes de permanganate de potassium et 2680 centimètres cubes d'eau; après vingt-quatre heures, on filtre, on concentre et on sature par l'acide sulfurique; on enlève l'acide libre par l'éther et on passe par le sel de chaux, afin de séparer un peu d'oxalate de chaux insoluble.

L'acide β-méthoxyglutarique est un sirop épais, qui ne se concrète que partiellement en cristaux, même après un séjour prolongé sous la cloche sulfurique.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^{8}Ca^{2}O^{10}$ (à 100 degrés), est sous forme d'une masse sirupeuse, qui ne tarde pas à se couvrir d'une couche cristalline.

Le *sel barytique*, $C^{10}H^{8}Ba^{2}O^{10}$ (à 100 degrés), est en agrégations sphéroïdales.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{8}Ag^{2}O^{10}$, est en prismes minces et courts.

X

ACIDE OXYPYROTARTRIQUE DE SIMPSON.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{10}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{5}$.

Cet acide, qui appartient à la série glycérique et qui est peut-être identique avec le précédent, a été préparé par Maxwell Simpson de la manière suivante :

On ajoute une certaine quantité d'alcool à un mélange formé d'un équivalent de dichlorhydrine, $C^{6}H^{6}Cl^{2}O^{2}$, et de deux équivalents de cyanure de potassium pur; on maintient le tout en vase clos pendant vingt-quatre heures, à la

température de 100 degrés. La solution filtrée, renfermant le dicyanure $C^6H^6O^2(C^2Az)^2$, est additionnée de potasse caustique, puis chauffée, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. On chasse l'alcool, le résidu est repris par l'acide azotique ; à l'évaporation, il reste une masse saline, qu'on reprend par l'alcool pour éliminer l'azotate de potassium ; on évapore, on reprend le résidu par l'eau chaude et on traite par le chlore. Le tout étant neutralisé, on précipite avec précaution le tiers de l'acide par l'azotate d'argent, on filtre, on ajoute encore de l'azotate d'argent, ce qui fournit un précipité incolore, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. La réaction qui donne naissance au nouvel acide est la suivante :

$$C^6H^6(C^2Az)^2O^2 + 2KHO^2 + 2H^2O^2 = 2AzH^3 + C^{10}H^6K^2O^{10}.$$

Il possède une saveur acide franche ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible vers 135 degrés, décomposable à une température plus élevée.

Sa solution aqueuse, qui n'est pas précipitée par l'eau de chaux, donne un abondant précipité blanc avec l'acétate de plomb. Neutralisée par un alcali, elle se trouble par le chlorure de baryum, précipite en blanc par le sublimé, en brun pâle par le perchlorure de fer, en blanc bleuâtre par les sels de cuivre.

Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures des poids équimoléculaires d'acide itaconique et de sulfite neutre de potassium, en solution assez concentrée, il se forme du pyrosulfotartrate de potassium (Wieland). En fondant l'acide pyrosulfotartrique avec de la potasse, on obtient un acide oxypyrotartrique, qui paraît identique avec celui de Simpson : il est en cristaux solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions neutres sont précipitées par les sels de cuivre. Le sel de baryum est très soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^6Ag^2O^{10} + H^2O^2$, perd son eau de cristallisation à 60 degrés et se décompose à 100 degrés (W.).

XI

ACIDE OXYISOPYROVINIQUE.

Équiv... $C^{10}H^8O^{10}$.
Atom... $C^5H^8O^5$.

Petriew et Eghis prennent pour point de départ l'éther dibromobutyrique, qu'ils traitent par le cyanure de potassium. Il se fait de l'acide bromocyanobutyrique, qu'on fait bouillir avec de la potasse aqueuse.

L'acide ainsi obtenu est liquide et donne des sels amorphes.

Le *sel de calcium* est très soluble dans l'eau.
Le *sel de plomb* est insoluble.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^6Ag^2O^{10}$, est un précipité floconneux, à peine soluble dans l'eau (P. et E.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{10}H^8O^{10}$.

BEER. — Acides itaconique, paraconique et aconique. *Soc. chim.*, XL, 125.

BREOT. — Action de l'acide nitrique sur les acides gras qui renferment le radical isopropyle. *Soc. chim.*, XXXVII, 54.

BRUNNER. — Sur l'acide éthyltartronique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 786.

CARIUS. — Acides citramalique et citratartrique. *Soc. chim.*, I, 376.

CONRAD. — Action du sodium sur l'éthoxacétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXXII, 191.

CONRAD et GUTHZEIR. — Sur l'acide α-éthyltartronique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCIX, 233.

DEMARCAY. — Sur un dérivé de l'éther acétylacétique, l'acide oxypyrotartrique. *Soc. chim.*, XXVII, 120.

DIEFF. — Oxydation de l'acide ricinolique. *Soc. chim.* [3], III, 904.

EGHIS et PETREEW. — Sur l'acide oxyisopyrovinique. *Soc. chim.*, XXIII, 456.

FITTIG. — Acide itamalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXXVIII, 76.

FITTIG et RÖOER. — Sur l'acide γ-oxyéthylmalonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXVII, 19. — Acide carbobutyrolactonique. *Ibid.*

GEUTHER et WACKENRODER. — Sur l'acide diéthoxalique : acide éthylglycollique. *Soc. chim.*, X, 34.

GOTTLIEB. — Sur l'acide chlorocitramalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLX, 101 et *Soc. chim.*, XVII, 57.

HAZURA. — Oxydation des acides oléiques. *Soc. chim.*, XLVIII, 515; XLIX, 141.

— Oxydation des acides gras non saturés au moyen du permanganate de potassium. *Ibid.* [3], II, 75.

HAZURA et GRÜSSNER. — Acides trioxystéariques. *Soc. chim.* [3], II, 752.

JENISCH et PECHMANN. — Acides glutarique et β-oxyglutarique. *Soc. chim.*, VII-VIII, 938.

KOMNENOS. — Action des aldéhydes sur l'acide malonique et l'éther malonique : acide oxéthylmalonique. *Soc. chim.*, XL, 471.

LIPPMANN. — Présence de l'acide oxyglutarique dans les mélasses de betterave. *Soc. chim.*, XXXVIII, 201.

MARKOWNIKOW. — Sur l'acide oxypyrotartrique. *Soc. chim.*, XXVII, 368.

FELDMAN et MELIKOW. — Sur les acides oxycitraconiques et leurs dérivés. *Soc. chim.* [3], III, 736.

MICHAEL et TISSOT. — Sur les homologues de l'acide malique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 563; IX-X, 348.

MORAWSKI. — Sur l'acide chloro-itamalique. *Soc. chim.*, XXI, 26.

— Sur l'acide oxycitraconique et ses dérivés. *Ibid.*, XXV, 118.

— Action du chlore sur le citraconate de sodium. *Ibid.*, XXVI, 548; sur le mésaconate de sodium, 550.

MORRIS. — Sur l'acide α-méthyloxysuccinique. *Soc. chim.*, XXXVI, 169.

RIABININ. — Sur l'acide méthoxyglutarique. *Soc. chim.*, XXXIV, 226.

RITTHAUSEN. — Sur l'acide glutarique dérivé de l'acide glutamique. *Soc. chim.*, X, 303.

SCHERKS. — Acide hydrobromoxytraconique. *Soc. chim.*, XLV, 449.

SIMPSON. — Acide oxypyrotartrique dérivé de la dichlorhydrine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIII, 74.

SWARTS. — Sur l'acide itamalique. *Soc. chim.*, IX, 317.

WIELARD. — Sur l'acide pyrosulfotartrique. *Soc. chim.*, XV, 89.

WISLICENUS. — Sur l'acide β-méthylmalique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 958.

WOLFF. — Sur les acides glyoxylpropionique et hydroxyglutarique. *Soc. chim.* [3], V, 971.

IV

ACIDES $C^{12}H^{10}O^{10}$

I

ACIDE ADIPOMALIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10} = C^{12}H^{8}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{5}$.

Obtenu par Gal et J. Gay-Lussac en saponifiant par la potasse l'acide adipique monobromé :

$$C^{12}H^{9}BrO^{8} + KHO^{2} = KBr + C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Il se fait du bromure et de l'adipomalate de potassium, qu'on traite par l'acide chlorhydrique; l'alcool enlève l'acide organique et l'abandonne à l'évaporation sous forme d'un résidu jaune pâle, devenant confusément cristallin.

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^{8}Pb^{2}O^{10} + 5H^{2}O^{2}$, obtenu en précipitant l'acide libre par l'acétate de plomb, est une masse blanche qui entre en fusion lorsqu'on chauffe le liquide; par le refroidissement, elle se solidifie, devient dure et prend un aspect nacré. Ce sel se dissout en petite quantité dans l'acétate de plomb, qui l'abandonne en écailles nacrées, à peine colorées, perdant deux molécules d'eau à la chaleur de l'étuve.

Le *sel d'ammonium* cristallise difficilement. Celui de *potassium* paraît incristallisable (G. et G.).

II

ACIDE PARADIPIMALIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{5}$.

Il a été trouvé par Wislicenus en 1873 dans les produits secondaires de la préparation de l'acide hydracrylique :

$$3C^{6}H^{5}NaO^{6} = C^{6}H^{3}NaO^{4} + C^{12}H^{8}Na^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}.$$

Il prend encore naissance lorsqu'on attaque l'acide β-iodopropionique par l'oxyde d'argent :

$$2C^{6}H^{5}IO^{4} + 2AgHO^{2} = 2AgI + C^{12}H^{10}O^{10} + H^{2}O^{2}.$$

Pour le préparer, on chauffe vers 250 degrés, avec un peu d'eau, l'hydracrylate de sodium et l'on ajoute au produit de la réaction son volume d'alcool : le paradimalate se précipite sous forme sirupeuse, tandis que l'acrylate de sodium reste dissous.

C'est un liquide sirupeux, qui se concrète dans le vide sous forme d'une masse gommeuse, déliquescente à l'air humide. L'acide iodhydrique le transforme en acide paradipique, $C^{12}H^{10}O^8$.

Chauffés à 200-250 degrés, les paradipimalates se transforment en diacrylates, $C^{12}H^6M^2O^8$, sels qui s'échauffent au contact de l'eau pour reproduire leurs générateurs.

Le *paradipimalate de sodium*, $C^{12}H^8Na^2O^{10} + H^2O^2$, est un sel déliquescent, dont la solution aqueuse se trouble en présence de petites quantités d'alcool; elle précipite, même lorsqu'elle est étendue, les sels de baryum, de calcium, de magnésium et des métaux lourds.

Séché dans l'alcool absolu, il est poussiéreux, possède la composition de l'hydracrylate sodique; mais il perd à 100 degrés sa molécule d'eau de cristallisation; vers 200 degrés, il perd une seconde molécule d'eau, d'où résulte un diacrylate sodique, $C^{12}H^6Na^2O^8$, qui fixe directement de l'eau pour reproduire son générateur (W.).

III

ACIDE DIMÉTHYLMALIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10} = C^8H^2[C^2H^3]^2(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^6H^{10}O^5 = CH^3.C(OH).CH(CH^3).CO^2H$
$\qquad\qquad\qquad\qquad|$
$\qquad\qquad\qquad CO^2H$.

L'anhydride de cet acide prend naissance lorsqu'on évapore une solution d'acide allylmalonique, $C^{12}H^8O^8$, dans l'acide bromhydrique fumant; en agitant le résidu avec l'éther, celui-ci s'empare de l'acide lactonique.

L'acide libre est peu stable; il se transforme en anhydride lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse. Chauffé à 200 degrés, il se dédouble en eau et en acide γ-oxyvalérianique.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^8Ba^2O^{10}$, obtenu en traitant le lactone par l'eau de baryte, cristallise en fines aiguilles feutrées, anhydres, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel acide*, $C^{12}H^8Ba^2O^{10}$, préparé avec l'acide lactonique et le carbonate de baryum, se dépose par concentration en cristaux lamelleux, assez solubles.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^8Ca^2O^{10}$, est en fines lamelles, plus solubles à chaud qu'à froid.

Le *sel d'argent*, $C^2H^8Ag^2O^{12}$, est un précipité blanc, floconneux (Hjelt).

IV

ACIDE γ-OXYPROPYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10} = C^6H^3(C^6H^7)O^{10}$.
Atom... $C^6H^{10}O^5 = CH^3.CH(OH).CH^2.CH(CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide oxyadipique*.

Préparé par König, puis par Michael et Tissot en traitant l'éther méthylacétylacétique par l'acide cyanhydrique naissant et en saponifiant la cyanhydrine ainsi préparée par les alcalis.

On le prépare en chauffant au bain-marie, pendant cinq jours, un mélange équimoléculaire d'éther et d'acide cyanhydrique pur; on saponifie le produit, au réfrigérant ascendant, par l'acide chlorhydrique concentré. Il reste un liquide sirupeux qu'on soumet à l'évaporation, en ajoutant de temps en temps de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'acide chlorhydrique libre, et que le chlorure d'ammonium se soit déposé; on enlève l'acide organique au moyen de l'éther. Il se forme d'après l'équation suivante :

$$C^4H^4(C^{10}H^8O^6)C^2AzH + 2\,HCl + 2\,H^2O^2 = AzH^4Cl + C^4H^5Cl + C^{12}H^{10}O^{10}.$$

C'est un corps cristallisé qui se transforme partiellement en anhydride à l'évaporation; on enlève ce dernier par le chloroforme dans lequel il est insoluble (König). Il cristallise dans l'éther acétique en petits prismes incolores, fusibles à 143 degrés.

Soumis à la distillation sèche, il se dédouble en eau et en anhydride pyrocinchonique (Michael et Tissot), $C^{12}H^8O^6$, l'un des produits de la distillation de l'acide cinchonique, $C^{14}H^8O^{12}$:

$$C^{14}H^8O^{12} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{12}H^8O^6.$$

Le *sel de sodium*, $C^{12}H^8Na^2O^{10}$, qui se prépare avec le sel de baryum, est cristallin.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^8Ba^2O^{10} + 2\,H^2O^2$, s'obtient directement au moyen de l'acide libre et de l'eau de baryte; on précipite l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, et on concentre jusqu'à cristallisation. Il est en lamelles rhombiques, brillantes, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^8Ca^2O^{10} + 9\,Aq$, est en longs prismes qui se déshydratent entièrement à 175 degrés (Michael et Tissot).

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^8Ag^2O^{10}$, est un précipité blanc (K.). Il cristallise dans l'eau chaude en aiguilles qui, au contact de l'eau mère, se transforment en cubes (Michael).

V

ACIDE α-MÉTHYLOXYGLUTARIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}H^{10} = C^{10}H^5[C^2H^3](H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^6H^{10}O^5 = \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix} > C(OH).CH^2.CH^2.CO^2H$.

L'anhydride de cet acide, qui ne paraît pas exister à l'état libre, prend naissance lorsqu'on fait bouillir pendant vingt-quatre heures, au réfrigérant ascendant, l'anhydride de l'acide oxy-isocaproïque avec de l'acide azotique étendu de deux fois son volume d'eau :

$$C^{12}H^{10}O^4 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{12}H^8O^8.$$

On évapore au bain-marie, on sature le résidu par du carbonate de chaux et on précipite par l'alcool la solution aqueuse du sel calcique (Bredt). Il se forme encore lorsqu'on fait bouillir, pendant plusieurs heures, l'acide isocaproïque avec de l'acide nitrique étendu (B.).

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^8Ca^2O^{10} + 7H^2O^2$, cristallise par le refroidissement en cristaux aiguillés, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^8Ag^2O^{10}$, est un précipité volumineux, fort peu soluble dans l'eau bouillante. Traité par l'acide chlorhydrique, il abandonne à l'éther l'acide lactonique correspondant.

Cet acide, qui reste facilement en surfusion, fond à 68-70 degrés; il est très soluble dans l'eau et déliquescent.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^7AgO^8$, obtenu au moyen du carbonate d'argent, est très soluble dans l'eau.

VI

ACIDE β-MÉTHYLOXYGLUTARIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10} = C^{10}H^5[C^2H^3](H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^6H^{10}O^5 = CH^3.C(OH).(CH^2.CO^2H)^2$.

Il a été obtenu par Sorokin en oxydant le diallylméthylcarbinol au moyen du permanganate de potassium :

$$C^{16}H^{14}O^2 + O^{20} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Liquide sirupeux, qui décompose à froid les carbonates.

Les *sels de potassium, de calcium, de baryum, de zinc* et *de plomb* se déposent de leurs solutés sous forme de sirops, qui se concrètent en masses amorphes par le refroidissement.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^{8}Cu^{2}O^{10}(CuO.HO)^{2} + H^{2}O^{2}$, cristallise en petites tablettes.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{8}Ag^{2}O^{10}$, est une masse confusément cristalline qui noircit rapidement à la lumière (S.).

VII

ACIDE DE PINNER.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{5}$.

Pinner chauffe un mélange intime formé de 1 partie de sucre et 3 parties de chaux anhydre dans une cornue de cuivre, munie d'un condensateur disposé de manière à permettre une séparation des liquides distillés.

Le produit principal de la réaction est un acide, $C^{12}H^{10}O^{10}$, qui reste combiné à la chaux.

L'acide libre, qui n'a pas été obtenu à l'état pur, est une masse cristalline, très hygroscopique.

Le *sel de potassium*, $C^{10}H^{8}K^{2}O^{10}$, obtenu en décomposant le sel calcique par le carbonate de potassium, est une masse cristalline, très hygroscopique.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^{8}Ca^{2}O^{10}$, est soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool.

Le *sel de cuivre*, $C^{10}H^{8}Cu^{2}O^{10} + CuHO^{2}$, est un précipité amorphe, vert, très soluble dans l'acide acétique (P.).

VIII

ACIDE ISO-ARABIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{5}$.

Suivant Ballo, lorsqu'on chauffe l'acide tartrique dissous dans son poids d'eau avec du sulfate ferreux cristallisé et qu'on chauffe le tout au bain-marie, il se forme un précipité gris jaunâtre. On évapore au bain de sable, en agitant constamment, jusqu'à ce que la liqueur se solidifie par le refroidissement; on épuise la masse par l'alcool fort, on chasse l'alcool, on dissout le résidu dans l'eau, on neutralise par un lait de chaux et on évapore la liqueur filtrée en consistance sirupeuse : il se dépose à l'état cristallin le sel calcique d'un acide que Ballo appelle *acide iso-arabique*. Pour isoler l'acide, on passe par le sel plombique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré; ou encore, on précipite la chaux par une quantité calculée d'acide oxalique. En concentrant le soluté, l'alcool précipite la petite portion du sel non décomposé. On filtre, on concentre, et,

par une addition d'alcool et d'éther, il se dépose un corps cristallin, l'*hydrate d'acide iso-arabique*, $C^{12}H^{10}O^{10} + H^2O^2$.

L'acide iso-arabique est sirupeux, miscible à l'eau en toutes proportions; il ne réduit pas la liqueur de Fehling. Il est dextrogyre :

$$[\alpha]_D = +20^\circ.$$

Le *sel de potassium*, $C^{12}H^9KO^{10}$, est bien cristallisé.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^9CaO^{10} + 9Aq$, cristallise assez bien; il perd une partie de son eau de cristallisation à 100-120 degrés, le reste à 140 degrés, en se décomposant.

Les *sels de plomb* répondent aux formules :

$$C^{12}H^9PbO^{10} \quad \text{et} \quad C^{12}H^9PbO^{10} + PbO.$$

Scheibler et Mittelmeier, qui ont répété les expériences de Ballo, ont obtenu un sel de potassium bien cristallisé, dont ils ont isolé l'acide en décomposant le sel plombique par l'hydrogène sulfuré; ils ont obtenu un corps cristallisé, qui n'est autre chose que l'acide tartrique. Ils ont constaté, en outre, que, si l'on chauffe au bain-marie une solution aqueuse d'iso-arabate de potassium avec de la potasse, on obtient finalement des cristaux ayant la composition du tartrate neutre de potassium.

Conrad est arrivé aux mêmes résultats : l'acide iso-arabique est un corps peu stable, qui se transforme aisément en acide tartrique; décomposé par l'hydrogène sulfuré, le sel de plomb fournit de l'acide tartrique; bouilli avec de la potasse, le sel de potassium se transforme en crème de tartre.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Ballo. — Réduction de l'acide tartrique : acide iso-arabique. *Soc. chim.*, III, 723.
Bredt. — Acide méthyloxyglutarique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 289.
— Lactone isocaproïque. *Ibid.*, 133.
Conrad. — Sur l'acide isoarabique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 120.
Gal et Gay-Lussac. — Sur quelques composés homologues des acides malique et tartrique. *Soc. chim.*, XIV, 8.
Hjelt. — Sur l'acide oxypropylmalonique et son lactone. *Soc. chim.*, XXXVII, 54.
König. — Action de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur l'éther méthylacétylacétique. *Soc. chim.*, XXXIII, 359.
Michael et Tissot. — Sur les homologues de l'acide malique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 562.
Mittelmeier et Scheibler. — Sur l'acide iso-arabique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 1319.
Tenner. — Sur la condensation des acétones. *Soc. chim.*, XLII, 23.
Sorokin. — Sur la formation de l'acide β-méthyloxyglutarique. *Soc. chim.*, XXXIV, 226.
Wislicenus. — Sur les acides lactiques isomériques; acide paradipimalique. *Soc. chim.*, XX, 26.

V

ACIDES $C^{14}H^{12}O^{10}$.

I

ACIDE ISOBUTYLTARTRONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{10} = C^6H[C^8H^9](H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^8H^{12}O^5 = (CH^3)^2.CH.CH^2.C(OH)(CO^2H)^2$.

Obtenu par Guthzeit en attaquant par la potasse l'éther isobutylchloromalonique :

$$2\,C^4H^4(C^6H^2Cl[C^8H^9]O^8) + 3\,H^2O^2 = 2\,C^4H^6O^2 + HCl + C^{14}H^{12}O^8.$$

Masse cristalline, fusible à 110-114 degrés, assez peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; vers 180 degrés, elle se dédouble en gaz carbonique et acide isobutylglycollique :

$$C^{14}H^{12}O^{10} = C^2O^4 + C^{12}H^{12}O^6.$$

II

ACIDE ÉTHYLMÉTHYLMALIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{10} = C^8H^2[C^4H^5][C^2H^3](H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^8H^{12}O^5 = CO^2H.C(C^2H^5)(CH^3).CH(OH).CO^2H$.

Syn. — *Acide αα-hydroxy-méthyl-β-éthylsuccinique.*

On combine l'éther éthylacétylacétique avec l'acide cyanhydrique naissant, puis on saponifie à la manière ordinaire.

L'acide éthylméthylmalique cristallise dans l'éther acétique en prismes fusibles à 132 degrés. Il donne avec les bases des sels cristallisables.

Le *sel d'ammonium* est sous forme de longs prismes, hygroscopiques, fusibles à 179 degrés.

Le *sel de zinc*, $C^{14}H^{10}Zn^2O^{10} + 4\,H^2O^2$, est en grands prismes, peu solubles dans l'eau, assez solubles à chaud.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{10}Ag^2O^{10}$, cristallise dans l'eau chaude en aiguilles microscopiques qui brunissent à l'humidité et sous l'influence de la lumière (M. et T.).

A la distillation sèche, il fournit de l'*anhydride éthylméthylmaléique*, $C^{14}H^{10}O^8$, corps qui bout à 236 degrés, qui donne des sels avec les alcalis (Michael et Tissot), d'où les acides se précipitent sans altération.

Le *sel d'ammonium* est en longs prismes, fusibles à 112 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{8}Ag^{2}O^{8}$, cristallise en aiguilles microscopiques, solubles dans l'eau (M. et T.).

III

ACIDE DIATÉRÉBIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{7}H^{12}O^{5} = (CH^{3})^{2}.C(OH).CH(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H$.

Cet acide ne paraît pas exister à l'état libre : lorsqu'on cherche à l'isoler, il se scinde en eau et en anhydride ou acide térébique, $C^{14}H^{10}O^{8}$, lequel se transforme à son tour sous l'influence de la chaleur en acide pyrotérébique, $C^{12}H^{10}O^{4}$. Tandis que ce dernier est simplement monobasique, l'acide térébique est un anhydride lactonique et l'acide diatérébique est à la fois un alcool monoatomique et un acide bibasique.

Toutefois, dans la distillation sèche de l'acide térébique, il ne se forme pas que de l'acide pyrotérébique, mais encore un isomère de l'acide térébique, l'acide téraconique, qui est simplement bibasique (Geisler). D'ailleurs, l'acide térébique a été transformé en acide téraconique par Roser, en faisant réagir le sodium ou l'éthylate de sodium sur l'éther térébique, d'où résulte de l'éthyltéraconate de sodium qui se convertit, sous l'influence des alcalis, en téraconate de sodium. Inversement, l'acide téraconique est converti intégralement en acide térébique par l'acide bromhydrique concentré, ou même par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau (A.).

Tandis que la saturation de l'acide térébique par les carbonates ne fournit que des térébates, ceux-ci se convertissent en diatérébates par les alcalis caustiques.

Les diatérébates sont neutres, non décomposables par l'acide carbonique. Ils perdent aisément, s'ils sont hydratés, leur eau de cristallisation, mais non leur eau de constitution. Excepté les sels d'ammonium et de potassium, ils sont cristallisables et difficilement solubles, comme les térébates correspondants.

Les *sels d'ammonium* et *de potassium* sont déliquescents.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{10}Ba^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$, s'obtient en saturant par l'eau de baryte le térébate de baryum ; on précipite l'excès de réactif par un courant de gaz carbonique, on évapore et on fait cristalliser.

Il perd son eau de cristallisation dans l'alcool ou par la chaleur, à 140 degrés ; exposé à l'air, il récupère trois molécules d'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{10}Ca^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$, se dépose à l'évaporation en tables microscopiques, fort peu solubles dans l'eau. Il perd à chaud son eau de cristallisation.

Le *sel de plomb neutre*, $C^{14}H^{10}Pb^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, est en petits cristaux réunis en mamelons à peine solubles dans l'eau froide, partiellement solubles dans l'eau bouillante qui les transforme en sel basique.

Le *sel basique*, $C^{14}H^{10}Pb^{2}O^{10}.2PbHO^{2} + H^{2}O^{2}$, se prépare en faisant dissoudre,

dans le rapport des poids moléculaires, l'oxyde de plomb hydraté dans l'acide térébique. Lorsqu'on le chauffe, il ne peut perdre de l'eau sans décomposition.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{10}Ag^2O^{10}$, préparé par double décomposition, est un précipité cristallin, peu soluble, que l'eau chaude abandonne par refroidissement en petites aiguilles.

Il existe, en outre, une combinaison cristallisée :

$$C^{14}H^9AgO^8 + C^{14}H^{12}O^{10},$$

qui reste dans les eaux mères provenant de la préparation du térébate d'argent.

Le diatérébamate de baryum :

$$C^{14}H^{10}Ba(AzH^2)O^8,$$

se prépare en chauffant le térébamide avec de l'eau de baryte.

Ce sel, très soluble dans l'eau, reste à l'évaporation sous forme d'une masse gommeuse, que l'alcool dissout en l'abandonnant à l'état cristallisé. Il est alors en aiguilles microscopiques, soyeuses et brillantes.

Acide térébique.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^8$.

Atom... $C^7H^{10}O^4 = (CH^3)^2.\overset{\displaystyle O\text{———————}CO}{\overset{|}{C}(CH)(CO^2H).\overset{|}{C}H^2}$.

Pour le préparer, Williams ajoute peu à peu 800 grammes d'acide azotique d'une densité de 1,25 dans 200 grammes d'essence de térébenthine, puis on chauffe à 80 degrés. La réaction terminée, on maintient le mélange au bain-marie pendant vingt-quatre heures, en ajoutant peu à peu de l'acide d'une densité de 1,4, jusqu'à redissolution de la matière résineuse ; on évapore au tiers et l'on ajoute de l'eau ; après filtration, il se dépose à l'évaporation des cristaux d'acide térébique et d'oxalate d'ammonium, qu'on sépare aisément ; en suivant cette marche, il ne paraît pas se former d'acide téréphtalique.

Erdmann chauffe dans une cornue d'une trentaine de litres 1000 à 1125 grammes d'acide nitrique d'une densité de 1,10 à 1,16, puis ajoute goutte à goutte 125 grammes d'essence de térébenthine, en ayant soin d'augmenter la température dès que la moitié de l'essence est introduite. En laissant refroidir vers 100 degrés, il se sépare une matière résineuse qu'on enlève, avant d'évaporer au bain-marie en consistance sirupeuse. On chauffe de nouveau dans une cornue moins grande, on oxyde avec de l'acide nitrique ordinaire et on ajoute de temps en temps de l'acide fumant, afin de détruire l'acide oxalique ; on étend d'eau pour précipiter l'acide téréphtalique, puis on évapore à cristallisation. La purification est complète après un lavage à l'éther et une cristallisation dans l'eau (Bredt).

L'acide térébique se dépose dans l'alcool en gros cristaux monocliniques, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Il commence

à se volatiliser vers 100 degrés et fond à 174 degrés (Mielck), à 168 degrés (Cailliot), à 176 degrés (Williams). A la distillation, ou lorsqu'on chauffe avec de l'eau à 150 degrés, il se dédouble en eau et acide pyrotérébique, $C^{12}H^{10}O^4$; mais ce dédoublement est accompagné d'acide téraconique, $C^{14}H^{10}O^8$, et de l'anhydride de l'acide γ-oxyisocaproïque, $C^{12}H^{12}O^6$. Lorsque la distillation est rapide, c'est l'acide pyrotérébique qui domine (G.). Bouilli avec de l'acide sulfurique, étendu de 3 à 4 parties d'eau, il donne de l'anhydride oxyisocaproïque. Sous l'influence des alcalis et des bases énergiques, comme l'eau de baryte, il engendre des diatérébates. L'acide iodhydrique le dédouble à chaud en gaz carbonique et acide isobutylacétique, $C^{12}H^{12}O^4$. L'acide chromique l'attaque difficilement et l'acide azotique est sans action. Traité par le permanganate ou la potasse fondante, il fournit surtout de l'acide acétique; chauffé à 150-170 degrés avec de l'eau de baryte, il engendre de l'acétone et de l'acide succinique :

$$C^{14}H^{10}O^8 + H^2O^2 = C^6H^6O^2 + C^8H^6O^8.$$

Son éther éthylique se convertit en éther téraconique sous l'influence de l'amalgame de sodium ou de l'alcoolate de sodium (Roser).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^9BaO^8 + H^2O^2$, est un sel amorphe, que l'eau de baryte à l'ébullition convertit en diatérébate de baryum.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^9AgO^8$, s'obtient en saturant l'acide libre par l'oxyde d'argent et le carbonate d'argent. Il est cristallin, très soluble dans l'eau.

Acide chlorotérébique.

Équiv... $C^{14}H^9ClO^8$.
Atom... $C^7H^9ClO^4$.

Traité par trois molécules de perchlorure de phosphore, l'acide térébique donne naissance à un chlorure térébinique, $C^{14}H^8ClO^6.Cl$, que l'eau bouillante dédouble en deux acides chlorotérébiques isomériques, α et β; à l'évaporation, l'acide α se dépose le premier.

1° *Acide α.* — L'acide α, en atomes:

$$C^7H^9ClO^4 = \underset{\displaystyle O\text{—————}}{(CH^3)^2.\overset{}{C}}.CH(CO^2H).\underset{\displaystyle CO,}{CHCl}$$

cristallise dans l'eau en aiguilles, qui fondent à 191 degrés, en se décomposant (R.). Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, dans l'alcool et dans l'éther. L'amalgame de sodium le convertit en acide térébique.

Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il se dédouble en acide chlorhydrique et en acide térébilénique, $C^{14}H^8O^8$, corps non saturé, fusible à 169 degrés, sublimable, cristallisable en prismes orthorhombiques, solubles dans l'alcool et dans l'éther (R.). Bouilli avec une lessive de soude, il se

convertit en *acide oxytérébique*, $C^{14}H^{10}O^{10}$; avec la baryte, à l'ébullition, on obtient du chlorodiatérébate de baryum :

$$C^{14}H^{9}ClBa^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}.$$

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{8}ClCaO^{8} + H^{2}O^{2}$, cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de plomb*, d'après Williams, a pour formule :

$$C^{14}H^{8}ClPbO^{8} + 3Aq.$$

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{8}ClAgO^{8}$, qui est très soluble, cristallise en aiguilles (R.).

2° *Acide β*. — L'acide β, en atomes :

$$C^{7}H^{9}ClO^{4} = (CH^{3})^{2}C.Cl(CO^{2}H).CH^{2}$$
$$O \text{———} CO,$$

se rencontre dans les eaux mères de l'acide α. Il se forme encore, en plus grande quantité, lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution aqueuse d'acide téraconique (Frost).

Il cristallise dans l'alcool en prismes orthorhombiques qui fondent à 168 degrés, en se décomposant. Il est plus soluble dans l'eau que son isomère; il se dédouble à l'ébullition avec l'eau en acide chlorhydrique et en acide térébique.

Acide β-bromotérébique.

Équiv... $C^{14}H^{9}BrO^{8}$.
Atom... $C^{7}H^{9}BrO^{4} = (CH^{3})^{2}.C.CBr(CO^{2}H).CH^{2}$
$O \text{———} CO.$

Obtenu par Frost en ajoutant une molécule de brome dans de l'acide téraconique dissous dans 2 parties d'eau.

Il cristallise dans l'éther en gros cristaux qui fondent à 151 degrés, en se décomposant. Il est peu soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, assez soluble dans l'éther. Sa solution aqueuse, à l'évaporation, se dédouble en acide bromhydrique et acide térébilénique. L'amalgame de sodium le convertit en acide térébique (F.).

IV

ACIDE DE HJELT.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{7}H^{12}O^{5} = CH^{3}.CH(OH).CH^{2}.CH(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H.$

L'acide allylsuccinique, $C^{8}H^{5}(C^{6}H^{5})O^{8}$, se dissout dans l'acide bromhydrique concentré; en étendant d'eau et en faisant bouillir la solution, l'éther enlève

un liquide huileux, cristallisable dans le vide, l'acide carbocaprolactonique, isomérique avec l'acide térébique.

Le sel de baryum, $C^{14}H^9BaO^8$, obtenu au moyen du carbonate de baryum, est transformé par la baryte bouillante en oxyacide, dont le sel barytique est amorphe et insoluble dans l'alcool. L'acide libre, $C^{14}H^{12}O^{10}$, n'a pas été obtenu à l'état libre.

Acide carbocaprolactonique.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^8$.
Atom... $C^7H^{10}O^4 = CH^3.CH.CH^2.CH.CH^2.CO^2H$ (O——CO, liant les deux CH)

C'est l'anhydride de l'acide précédent. Hjelt l'a encore obtenu en chauffant à son point de fusion l'acide dicarbocaprolactonique, $C^{16}H^{10}O^{12}$:

$$C^{16}H^{10}O^{12} = C^2O^4 + C^{14}H^{10}O^8.$$

Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 68-69 degrés et distille vers 260 degrés, presque sans décomposition. Il est peu soluble dans l'éther.

Son dérivé bromhydrique est instable et se décompose déjà par dessiccation sur la chaux. Il en est de même du dibromure, qui perd facilement une molécule d'acide bromhydrique et qu'on obtient en bromurant la solution chloroformique. C'est un liquide huileux, qui donne à l'analyse des nombres intermédiaires entre $C^{14}H^{10}Br^2O^8$ et $C^{14}H^9BrO^8$.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^9BaO^8$, obtenu en saturant l'acide lactonique par le carbonate de baryum, est soluble dans l'alcool (Hjelt).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{14}H^{12}O^{10}$.

BREDT. — Constitution des lactones : acide térébique. *Soc. chim.*, XXXV, 438.

BROMEIS. — Acide térébique dérivé de l'essence de térébenthine. *Rapp. ann. de Berzél.*, 172 (1843). — *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXVII, 297.

CAILLIOT. — Étude sur l'essence de térébenthine : action de l'acide nitrique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXI, 27.

CHAUTARD. — Sur la constitution de l'acide pyrotérébique. *Journ. pharm. et chim.*, XXXVII, 192.

ERDMANN. — Transformation des acides lactoniques en lactones. *Soc. chim.*, XLV, 898.

FITTIG. — Transformation de l'acide téraconique en acide térébique. *Soc. chim.*, XL, 44.

FITTIG et MIELCK. — Sur la constitution de l'acide térébique. *Soc. chim.*, XXII, 392.

FROST. — Acides térébique et taraconique. *Soc. chim.*, XLV, 267.

GEISLER. — Acides térébique et téraconique. *Soc. chim.*, XXXVII, 140.

GUTHZEIT. — Sur l'acide isobutyltartronique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCIX, 237.

HJELT. — Acides carbocaprolactonique et dicarbocaprolactonique. *Soc. chim.*, XL, 211; XLI, 60.

MICHAEL et TISSOT. — Sur les homologues de l'acide malique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 563.

Rabourdin. — Action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine. *Journ. pharm. et chim.*, VI, 185 (1843).
Roser. — Constitution de l'acide térébique. *Soc. chim.*, XXXVII, 465.
Williams (Carleton). — Sur la préparation de l'acide térébique et de l'acide pyrotérébique. *Soc. chim.*, XXI, 27.

VI

ACIDES $C^{16}H^{14}O^{10}$.

I

ACIDE DIBUTYLLACTIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^8H^{14}O^5 = O[C(CH^3)^2.CO^2H]^2$.

Il prend naissance, en même temps que les acides méthacrylique, éthoxybutyrique, oxyisobutyrique, lorsqu'on attaque l'acide chloroisobutyrique par une solution alcoolique de potasse (Balbiano) :

$$2C^8H^7ClO^4 + H^2O^2 = 2HCl + C^{16}H^{14}O^{10}.$$

Corps amorphe, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il est très stable : l'hydrogène naissant, l'acide nitrique, la potasse caustique, même à chaud, n'ont pas d'action sur lui (Balbiano et Testa).

Le *sel de sodium* a pour formule $C^{16}H^{12}Na^2O^{10}$.
Les *sels de plomb* et *d'argent* sont d'abord gélatineux, puis pulvérulents.

II

ACIDE OXYSUBÉRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^8H^{14}O^5 = OH.CO.C^5H^{10}.CH(OH).CO^2H$ (?).

Syn. — *Acide subéromalique.*

Il a été préparé en 1870 par Gal et Gay-Lussac en chauffant à 160 degrés du brome et de l'acide subérique, de manière à obtenir un dérivé monobromé, $C^{16}H^{13}BrO^8$, qu'on saponifie par la potasse caustique :

$$C^{16}H^{13}BrO^8 + H^2O^2 = HBr + C^{16}H^{14}O^{10}.$$

On acidifie la solution avec de l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther, qui enlève l'acide organique, qu'on purifie en passant par les sels d'ammoniaque et de zinc (Hell et Rempel).

Il cristallise dans l'éther en prismes fusibles à 110-111 degrés, et perd un peu au-dessus de cette température une molécule d'eau pour se transformer en anhydride; vers 180-190 degrés, il se décompose complètement en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique, etc. L'acide azotique le transforme en acide oxalique et en acide adipique.

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^{12}Mg^2O^{10} + H^2O^2$, est une poudre cristalline.

Le *sel de zinc*, $C^{16}H^{12}Zn^2O^{10} + 5Aq$, est cristallin, fort peu soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^{12}Cu^2O^{10}$, se précipite à l'ébullition sous forme de lamelles vertes, très déliées.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{12}Ag^2O^{10}$, est une poudre cristalline (H. et R.).

Acide éthyloxysubérique.

Équiv... $C^{20}H^{18}O^{10} = C^4H^4(C^{16}H^{14}O^{10})$.
Atom... $C^{10}H^{18}O^5 = C^2H^5O.C^6H^{11}(CO^2H)^2$.

Il se forme, en même temps que l'acide oxysubérique, lorsqu'on fait bouillir l'acide bromosubérique avec de la potasse alcoolique (Hell); la séparation s'effectue en passant par les sels de zinc, celui de l'acide éthylique étant beaucoup plus soluble.

Liquide sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{16}Ba^2O^{10}$, se dépose en poudre fine sous la cloche sulfurique.

Le *sel de zinc*, $C^{20}H^{16}Zn^2O^{10}$, est gommeux, assez soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^{16}Pb^2O^{10}$, est un précipité caséeux, emplastique à chaud, cristallin à froid (H.).

III

ACIDE OXYISOSUBÉRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^8H^{14}O^5$.

En chauffant avec de l'argent divisé l'éther monochlorobutyrique à une température de 150-160 degrés, d'abord au réfrigérant ascendant, puis en tubes scellés, Hell et Muhlhäuser ont obtenu à la distillation fractionnée plusieurs produits. Celui qui passe à 245-247 degrés est un mélange de deux éthers éthylsubériques isomériques.

Dans la portion qui bout vers 290 degrés, se trouve un acide jaune, huileux,

incristallisable, qui est un acide oxyisosubérique. Son sel d'argent est blanc. Réduit à 160 degrés par l'acide iodhydrique, il se convertit en acide β-isosubérique.

IV

ACIDE DIATERPÉNYLIQUE.

Atom... $C^{16}H^{14}O^{10}$.
Équiv... $C^{8}H^{14}O^{5}$.

Son anhydride, l'acide terpénylique, $C^{16}H^{12}O^{8}$, donne comme l'acide térébique deux séries de sels, les uns monobasiques, $C^{16}H^{11}MO^{8}$, les autres bibasiques, $C^{16}H^{12}M^{2}O^{10}$, constituant des diaterpénylates.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{12}Ba^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, est le plus facile à préparer : on chauffe l'acide avec un excès d'eau de baryte et on enlève l'excès de réactif par l'acide carbonique. Par concentration, il se dépose des croûtes cristallines qui se redissolvent par le refroidissement. A l'évaporation lente, il reste sous forme de prismes durs et brillants (Fittig et Kraft).

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{12}Ag^{2}O^{10}$, obtenu par double décomposition, est un précipité caillebotté peu soluble, assez stable à la lumière.

Acide terpénylique.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{8} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{12}O^{4} + H^{2}O$.

Cet acide, qui est sans doute l'homologue supérieur de l'acide térébique, a été découvert par Hempel en oxydant l'essence de térébenthine, ou mieux la terpine, par l'acide chromique.

A 4 parties de terpine cristallisée, on ajoute 35 parties de bichromate de potassium et 50 parties d'acide sulfurique concentré; on chauffe au cohobateur et on cesse dès que la réaction, qui est très énergique, commence à se manifester; on chauffe de nouveau, jusqu'à ce que le mélange soit d'un vert pur; on termine l'opération dans une capsule pour volatiliser la terpine non attaquée. Après refroidissement, on épuise par l'éther qui laisse à l'évaporation un résidu qu'on additionne d'un peu d'eau et qu'on chauffe pendant douze heures au bain-marie, en renouvelant l'eau, afin de chasser les produits volatils. On obtient finalement un liquide sirupeux, qui cristallise lentement, rapidement si l'on y ajoute une trace d'acide terpénylique; on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau (Hempel).

D'après Fittig et Krafft, l'acide terpénylique ainsi préparé renferme un peu d'acide térébique, qui est beaucoup moins soluble.

Il faut traiter l'acide brut par l'éther, qui laisse en partie de côté l'acide térébique, puis soumettre à plusieurs cristallisations dans l'eau la portion qui s'est dissoute dans l'éther.

Le mélange chromique, qui est sans action sur l'acide térébique, attaque au contraire l'acide terpénylique avec production d'acides carbonique et acétique, sans trace d'acide térébique.

L'acide terpénylique est en prismes limpides qui appartiennent au type dissymétrique (Schimper). Il fond à 70 degrés dans son eau de cristallisation, devient anhydre et fond alors à 90 degrés. Il devient également anhydre dans un air sec et tombe en poussière. Il se sublime à 130-140 degrés. Soumis à la distillation, il engendre de l'acide téracrylique, $C^{14}H^{12}O^{4}$, par perte d'acide carbonique, ainsi qu'une huile neutre qui distille à 195-196 degrés (Krafft). Ce liquide neutre est un mélange de deux lactones isomériques, $C^{14}H^{12}O^{4}$, passant respectivement à 202-204 degrés, 210-212 degrés (Amthor).

Il est monobasique et donne avec les bases des sels extrêmement solubles. Sa solution ammoniacale, même très concentrée, ne donne aucun précipité avec les sels métalliques.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{11}BaO^{8}$, qui n'a pas été obtenu à l'état cristallin, est très soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^{11}CuO^{8} + n Aq$, se dépose par évaporation lente en petits cristaux bleuâtres bien développés, paraissant appartenir au système monoclinique.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{11}AgO^{8}$, est une masse cristalline, inaltérable à la lumière et n'éprouvant aucune altération jusqu'à 100 degrés.

L'*éther terpénylique*, $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{14}O^{8})$, est un corps cristallin, fusible à 36-38 degrés, distillant vers 300 degrés. Le chlorure d'acétyle est sans action sur lui, même à 100 degrés.

VII

ACIDES $C^{22}H^{20}O^{10}$.

ACIDE HEXITAMALIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{20}O^{10}$.
Atom... $C^{11}H^{20}O^{5} = C^{6}H^{13}.CH(OH).CH(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H$.

L'anhydride de cet acide a été formé synthétiquement par Schneegans en appliquant la réaction de Perkin à un mélange d'œnanthol, d'anhydride acétique et de succinate de sodium. C'est un acide monobasique qui fournit, en présence d'un excès de base, des hexitamalates, $C^{22}H^{18}M^{2}O^{10}$.

L'*hexitamalate de calcium*, $C^{22}H^{18}Ca^{2}O^{10}$ (à 100 degrés), est beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud, ce qui permet de le séparer très facilement de l'hexylparaconate correspondant.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{18}Ba^2O^{10}$ (à 100 degrés), présente les mêmes caractères.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{18}Ag^2O^{10}$, est sous forme d'un précipité blanc, insoluble dans l'eau.

Acide hexylparaconique.

Équiv... $C^{22}H^{18}O^8$.
Atom... $C^{11}H^{18}O^4$.

Il se dépose de sa solution aqueuse en longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Soumis à la distillation sèche, il abandonne du gaz carbonique vers 300 degrés, avec production d'une huile soluble en grande partie dans le carbonate sodique. La partie soluble est l'*acide décylénique*, $C^{20}H^{18}O^4$, qui fond à 10 degrés et qui diffère de tous les acides ayant la même composition.

La partie insoluble est le *décylactone*, $C^{20}H^{18}O^4$, qui se comporte comme les lactones en général, et que la baryte bouillante transforme en acide oxydécylénique, $C^{20}H^{20}O^6$.

L'*hexylparaconate de calcium*, $C^{22}H^{17}CaO^8 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{17}AgO^8$, est un précipité floconneux, qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles brillantes (S.).

VIII

ACIDES $C^{24}H^{20}O^{10}$.

ACIDE ISOCAPROLACTONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{20}O^{10}$.
Atom... $C^{12}H^{20}O^5 = (CH^3)^2.C(OH).CH^2.CH^2.C(OH) : C.CO^2H.CH^2.C(CH^3)^2.OH$ (?).

Il n'est pas connu à l'état libre. Son anhydride a été préparé par Erdmann en attaquant par l'éthylate sodique l'anhydride de l'acide γ-oxyisocaproïque. En traitant par l'éther les produits de la réaction et en agitant l'éther avec du carbonate de sodium, on enlève un isomère de l'acide térébique, l'acide pseudo-isotérébique, liquide huileux, à saveur brûlante, qui distille à 202-203 degrés.

Le liquide éthéré, séché sur du carbonate de potassium, abandonne à l'éva-

poration une masse cristalline qui fond à 106 degrés, l'*isocaprolactoïde*, qui dérive de deux molécules d'isocaprolactone, moins une molécule d'eau :

$$2C^{12}H^{10}O^{4} = H^{2}O^{2} + C^{24}H^{18}O^{6}.$$

L'*isocaprolactoïde* est plus dense que l'eau, peu soluble dans l'eau chaude, assez volatil dans la vapeur d'eau. Elle se dissout dans la baryte bouillante pour former un sel barytique qui cristallise en longues aiguilles et dont la solution donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, ayant pour formule $C^{24}H^{19}AgO^{8}$.

L'*oxyacide correspondant*, $C^{24}H^{20}O^{8} + Aq$, est une poudre blanche, cristalline, fusible à 79 degrés, se transformant en isocaprolactoïde à la température de 100 degrés ; la même transformation a lieu dans l'eau bouillante, mais une partie se change en un composé volatil ayant l'odeur de la menthe.

L'isocaprolactoïde ne fixe pas le brome ; toutefois, à la longue, il se fait un dérivé bromé, oléagineux (E.).

IX

ACIDES $C^{32}H^{30}O^{10}$.

ACIDE AGARICIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{30}O^{10} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{16}H^{30}O^{5} + H^{2}O$.

En 1870, Fleury a extrait de l'agaric blanc (*Boletus laricis*) une résine brune, insoluble dans l'eau, et un acide cristallisable, l'acide agaricique. Schoonbrodt avait déjà signalé ce corps dans un *polyporus* dès l'année 1864. Il a été étudié par Masing en 1875 et par Jahns en 1883.

L'agaric blanc, finement pulvérisé, est épuisé au bain-marie avec de l'alcool à 90 degrés ; par concentration, l'acide se dépose avec des matières résineuses. On exprime le dépôt à la presse et on le reprend par de l'alcool à 60 degrés, qui laisse indissoute la majeure partie des résines ; on évapore à sec et on purifie l'acide par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu, tant qu'il ne donne pas à froid un soluté limpide avec l'ammoniaque. Lorsque ce résultat est atteint, on le dissout dans de l'alcool à 80 degrés bouillant, et on sépare les cristaux aussitôt que la température tombe à 50 degrés (J.).

Il cristallise dans l'alcool faible en prismes ou en lamelles argentines, tétragonales, inodores et insipides ; il fond à 138-139 degrés.

Il se dissout à 15 degrés dans 126 parties d'alcool à 90 pour 100 ; il est beaucoup plus soluble à chaud, ainsi que dans l'acide acétique glacial, l'essence

de térébenthine; il est peu soluble dans l'éther, à peine dans l'eau froide, la benzine, le chloroforme. Il perd à 100 degrés son eau de cristallisation et se transforme partiellement en anhydride à 140 degrés.

Traité à chaud par l'acide nitrique fumant, il fournit des acides gras inférieurs et de l'acide succinique.

L'agaricine du commerce n'est autre chose que de l'acide agaricique plus ou moins pur.

C'est un acide triatomique et bibasique, dont les sels sont pour la plupart amorphes et insolubles. Les sels qui sont hydratés perdent leur eau de cristallisation à 120 degrés.

Le *sel neutre d'ammonium* est amorphe; il se transforme au contact de l'alcool en un sel acide, $C^{32}H^{29}(AzH^4)O^{10}$.

Le *sel de potassium*, $C^{32}H^{28}K^2O^{10}$, est en flocons amorphes, très solubles dans l'eau. Il perd une molécule d'eau à 128 degrés et se convertit en un sel qui a pour formule $C^{32}H^{26}K^2O^8$.

Les *deux sels de baryum*, neutre et acide, se préparent comme les sels d'argent; ils sont amorphes, ainsi que le sel de leur anhydride.

Le *sel neutre d'argent*, $C^{32}H^{28}Ag^2O^{10}$ (à 90 degrés), est un précipité blanc, gélatineux, qui se forme au moyen du nitrate d'argent et d'une solution ammoniacale neutre. Avec l'acide libre, il se fait également un précipité, qui paraît être un sel acide.

En traitant une solution alcoolique de l'acide par le nitrate d'argent ammoniacal, il se forme un précipité cristallin qui a pour formule $C^{32}H^{28}Ag^2O^8$ (J.).

X

ACIDES $C^{36}H^{34}O^{10}$.

ACIDE DIOXYRICINOLIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{34}O^{10}$.
Atom... $C^{18}H^{34}O^5$.

Syn. — *Acide trioxyoléique.*

D'après Liechti et Suida, lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique sur l'huile d'olive et sur l'huile de ricin, comme pour la préparation industrielle des sulfoléates, les produits de la réaction appartiennent à deux séries: les uns, plus solubles dans l'eau que dans l'éther, sont des éthers oléo-sulfuriques de la glycérine; les autres, solubles dans l'eau, sont des acides cristallins, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone. Leurs dissolutions alcalines, qui moussent fortement, ne se décomposent pas à l'ébul-

lition. Ils ont une grande tendance à former des sels acides, surtout en présence de l'acide acétique. Ce sont des corps non saturés, qui fixent aisément le brome.

L'*acide dioxyricinolique*, préparé avec de l'huile de ricin, prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{36}H^{34}O^{6} + 2S^{2}H^{2}O^{8} = 2S^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} + C^{36}H^{34}O^{10}.$$

Cet acide, qui fond à 64 degrés, est insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants usuels (L. et S.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{16}H^{14}O^{10}$ ET DE LEURS HOMOLOGUES SUPÉRIEURS.

Amthor. — Produits de la distillation de l'acide terpénylique. *Soc. chim.*, XXXVII, 242.

Balbiano. — Recherches sur l'acide chlorobutyrique. *Soc. chim.*, XXX, 255, 256; *Jahresb.*, 704 (1878).

Balbiano et Testa. — Sur l'acide dibutyllactique. *Jahresb.*, 789 (1880).

Erdmann. — Transformation des acides lactoniques en lactones : action de l'éthylate sodique sur l'isocaprolactone. *Soc. chim.*, XLV, 898.

Fittig et Krafft. — Acides terpénylique et téracrylique. Heptolactone. *Soc. chim.*, XXXVII, 135.

Fleury. — Acide agaricique de l'agaric blanc. *Soc. chim.*, XIII, 193.

Gal et Gay-Lussac. — Homologues des acides malique et tartrique. *Soc. chim.*, XIV, 7.

Hell et Muhlauser. — Action de l'argent divisé sur l'éther bromobutyrique. *Soc. chim.*, XXXIV, 571.

Hell et Rempel. — Acide oxysubérique. *Deuts. chem. Gessels.*, XVIII, 817.

Hempel (Ch.). — Produits d'oxydation de la terpine. *Soc. chim.*, XXVI, 400.

Jahns. — Préparation et propriétés de l'acide agaricique. *Soc. chim.*, XLI, 36.

Krafft. — Sur les acides téracrylique et terpénylique. *Soc. chim.*, XXX, 45.

Liechti et Suida. — Composition de l'huile pour rouge turc. Acide dioxyricinolique. *Soc. chim.*, XLII, 415.

Masing. — Acide agaricique. *Jahresb.*, 861 (1875).

Schneegans. — Réaction de Perkin dans la série grasse : acides hexylparaconique et hexyllactonique. *Soc. chim.*, XLV, 379.

CHAPITRE III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{10}$.

Les acides à fonction mixte qui répondent à cette formule dérivent en général d'alcools triatomiques : les uns sont bibasiques et monoalcooliques, comme l'acide oxymaléique ; les autres sont monobasiques, alcooliques ou acétoniques ; il y a aussi des acides glycidiques bibasiques, comme l'acide oxycitraconique. Les éthers des acides acétoniques s'obtiennent en faisant réagir les éthers halogénés des acides gras sur les acides acétoniques $C^{2n}H^{2n-2}O^{6}$, par exemple l'éther monochloracétique sur l'acide éthyldiacétique sodé :

$$C^4H^4(C^4H^3ClO^4) + C^4H^4(C^8H^5NaO^6) = NaCl + 2C^4H^4(C^{12}H^8O^{10}).$$

Saponifiés par une lessive de soude concentrée, ces éthers se dédoublent en acide gras et en acide $C^{2n}H^{2n-2}O^8$:

$$2\,C^4H^4(C^{12}H^8O^{10}) + 3\,H^2O^2 = 2\,C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 + C^8H^6O^8.$$

Avec l'eau de baryte, ou même l'acide chlorhydrique, la décomposition est différente ; il y a dégagement d'acide carbonique et l'acide acétonique est mis en liberté :

$$2\,C^4H^4(C^{12}H^8O^{10}) + 2\,H^2O^2 = 2\,C^4H^6O^2 + C^2O^4 + C^{10}H^8O^6.$$

I

ACIDES $C^8H^4O^{10}$.

ACIDE OXYMALÉIQUE.

Équiv... $C^8H^4O^{10} = C^8H^2(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^4H^4O^5$.

On prend pour point de départ le bromomaléate de baryum en solution ; on précipite la baryte par l'acide sulfurique, on filtre et on sature par le carbonate de potassium ou par une solution de potasse étendue, et on ajoute de l'oxyde

d'argent humide, qui sépare par agitation tout le brome à l'état de bromure d'argent :

$$C^8HBrK^2O^8 + AgHO^2 = AgBr + C^8H^2K^2O^{10}.$$

Le liquide filtré, parfaitement limpide, est précipité par l'acétate de plomb, ce qui fournit un abondant dépôt, qu'on lave et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré ; on sépare le sulfure de plomb, on évapore à sec, et on reprend par l'éther, qui abandonne à l'évaporation spontanée l'acide oxymaléique à l'état cristallin (Bourgoin).

L'acide oxymaléique est incolore, doué d'une saveur agréable et franchement acide. Il est très soluble dans l'eau, qui l'abandonne en longues aiguilles penniformes, très déliées ; il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther.

C'est un acide bibasique et monoalcoolique.

Les *sels alcalins* sont très solubles dans l'eau et cristallisables.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc, remarquable par son insolubilité, car il est à peine soluble dans l'eau bouillante ; il est soluble dans l'acide azotique, insoluble dans les alcalis et dans l'ammoniaque.

Il ne devient pas cristallin avec le temps, ce qui le distingue nettement du maléate de plomb.

Le *sel d'argent*, $C^4H^2Ag^2O^{10}$, obtenu par double décomposition, est un précipité blanc, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque.

Il est peu stable, car il suffit de le faire bouillir avec de l'eau pour le décomposer. Chauffé à sec, il détone brusquement avec dépôt de charbon argentique :

$$C^8H^2Ag^2O^{10} = 2C^2O^4 + H^2O^2 + (Ag^2 + 2C^2).$$

Cependant, lorsqu'on le chauffe avec précaution et graduellement, il se boursoufle, devient pâteux, et la décomposition, qui se fait toujours brusquement, s'effectue néanmoins sans projection, lorsqu'on opère sur de petites quantités (Bourgoin).

Kékulé signale des acides bromomaléiques isomériques : il est probable dès lors qu'il existe des isomères de l'acide oxymaléique qui vient d'être décrit.

II

ACIDES $C^{10}H^6O^{10}$.

I

ACIDE OXYITACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^6O^{10} = C^{10}H^4(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^5H^6O^5 = OH.CH : C(CO^2H).CH^2.CO^2H$ (?).

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps l'acide aconique, $C^{10}H^4O^8$, avec de la baryte en excès, il y a formation d'acide formique et d'acide succinique :

$$C^{10}H^4O^8 + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + C^8H^6O^8.$$

Il se fait en même temps un précipité insoluble qu'on lave à l'eau chaude et qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu; en agitant alors avec l'éther, celui-ci dissout l'acide organique, qui reste à l'évaporation sous forme d'un corps huileux, qu'on purifie en le dissolvant dans beaucoup d'eau et en passant par le sel de baryum; c'est l'acide oxyitaconique de Meilly, résultant de la fixation d'une molécule d'eau sur l'acide aconique :

$$C^{10}H^{4}O^{8} + H^{2}O^{2} = C^{10}H^{6}O^{10}.$$

Il se décompose à l'ébullition avec la baryte en acides formique et succinique; il paraît être l'homologue inférieur de l'acide muconique, qui se dédouble dans les mêmes conditions en acides acétique et succinique.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{4}Ba^{2}O^{10}$ (à 160 degrés), est un précipité amorphe, floconneux, fort peu soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{4}Ag^{2}O^{10}$, présente les mêmes caractères (M.).

II

ACIDE OXYCITRACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{6}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{10}H^{4}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4}) + H^{2}O^{2}$.

Atom... $C^{5}H^{6}O^{5} + H^{2}O = CH^{3}.C(CO^{2}H).CH.CO^{2}H + H^{2}O$ (les deux C liés par O).

On dissout l'acide chlorocitramalique, $C^{10}H^{7}ClO^{10}$, dans l'eau bouillante et on fait bouillir le soluté avec de la baryte, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique. Par le refroidissement, l'oxycitraconate cristallise; on sépare la baryte par l'acide chlorhydrique et on enlève l'acide organique au moyen de l'éther; ce dernier, à l'évaporation, laisse un résidu cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau (Morawski).

Cette préparation étant assez longue, Morawski a essayé de décomposer par la baryte les acides dibromo et dichlorocitrapyrotartriques, mais le rendement est toujours faible. Melikow et Feldmann traitent l'acide chlorocitramalique par une solution alcoolique de potasse.

L'acide oxycitraconique est en gros cristaux, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il ne perd pas de son poids à 100 degrés. Il n'a pas de point de fusion fixe et ne se décompose qu'à 162 degrés (Melikow et Feldmann); chauffé à 120-130 degrés, il se boursoufle et se convertit en anhydride citratartrique; bouilli avec de l'eau, on obtient de l'acide citratartrique :

$$C^{10}H^{6}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{10}H^{8}O^{12}.$$

Il est accompagné d'acide carbonique et d'aldéhyde propionique (Scherks) :

$$C^{10}H^{6}O^{10} = 2C^{2}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{2}.$$

L'acide oxycitraconique est un acide glycidique sur lequel le brome et l'amalgame de sodium n'ont pas d'action ; mais il se combine directement avec les hydracides. Il donne notamment avec l'acide bromhydrique un acide $C^{10}H^{7}BrO^{10}$, qui est en cristaux fusibles à 156 degrés (S.) ; dès la température ordinaire, il fixe les éléments de l'acide chlorhydrique pour engendrer un isomère de l'acide chlorocitramalique ; l'acide iodhydrique concentré, vers 100-110 degrés, le convertit en acide citramalique :

$$C^{10}H^{6}O^{10} + H^{2} = C^{10}H^{8}O^{10}.$$

Le sel de baryum ne s'altère pas à 100 degrés, en présence de l'eau ; lorsqu'on le chauffe pendant plusieurs heures à 120 degrés, le liquide se trouble, par suite de la formation de carbonate de baryum et d'un corps oléagineux doué d'une odeur particulière ; il reste en dissolution du citratartrate de baryum (Morawski).

L'acide oxycitraconique est bibasique ; ses sels neutres cristallisent difficilement ou sont incristallisables ; l'alcool les précipite de leurs solutions aqueuses en gouttelettes oléagineuses.

Le *sel d'ammonium neutre*, $C^{10}H^{4}(AzH^{4})^{2}O^{10}$, est un liquide épais, qui cristallise sous la cloche sulfurique en aiguilles concentriques.

Le *sel acide*, $C^{10}H^{5}(AzH^{4})O^{10}$, est en aiguilles microscopiques.

Le *sel de potassium acide*, $C^{10}H^{5}KO^{10}$, ressemble au précédent ; il est en prismes microscopiques, anhydres, moins solubles que ceux de l'acide libre.

Le *sel de baryum neutre*, $C^{10}H^{4}Ba^{2}O^{10} + 4H^{2}O^{2}$, est en aiguilles brillantes, peu solubles à froid, très solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de strontium*, $C^{10}H^{4}SrO^{10} + 4H^{2}O^{2}$, se dépose en fines aiguilles, qui sont plus solubles que les précédentes.

Le *sel calcique*, $C^{10}H^{4}Ca^{2}O^{10}$, qui est très soluble, cristallise en pyramides surbaissées, microscopiques.

Le *sel de magnésium* est gommeux.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{4}Pb^{2}O^{10} + 9Aq$, est en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau, moins solubles à chaud qu'à froid ; il perd quatre molécules d'eau à 100 degrés ; bouilli avec de l'eau, il s'altère et il se précipite du carbonate de plomb.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, très altérable, déposant de l'argent métallique à l'ébullition.

Le sel potassique neutre donne, avec le perchlorure de fer, un précipité rouge brun, qui disparaît à l'ébullition ; il se dégage de l'acide carbonique, le sel ferrique est réduit et il passe avec l'eau un corps neutre, odorant, qui n'a pas été étudié par Morawski. Les sels de nickel, de cobalt, de magnésie et d'alumine ne fournissent pas de précipité (M.).

L'*éther éthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{10}H^{6}O^{10})$, obtenu avec le sel d'argent et l'éther éthyliodhydrique, en présence de l'éther absolu, a pour densité 1,1376 à zéro, 1,1167 à 22 degrés ; il passe à la distillation à 244-245 degrés (Melikow et Feldmann).

Acide amidocitramalique.

Équiv... $C^{10}H^{9}AzO^{10} = C^{10}H^{7}(AzH^{2})O^{10}$.
Atom... $C^{5}H^{9}AzO^{5} = C^{3}H^{4}(AzH^{2}).OH(CO^{2}H)^{2}$.

Une solution d'acide oxycitraconique dans l'ammoniaque, saturée à zéro par du gaz ammoniac, puis chauffée à 100 degrés avec de l'ammoniaque alcoolique, fournit de l'amidocitramalate d'ammonium, qui se dépose en longues aiguilles à l'évaporation; le sel plombique fournit l'acide libre par l'action de l'hydrogène sulfuré.

L'acide amidocitramalique cristallise en prismes d'apparence clinorhombique, à peine solubles dans l'alcool; l'eau en dissout 31 pour 100 à 18 degrés. Il s'unit aux bases et aux hydracides.

Le *chlorhydrate*, $C^{10}H^{9}AzO^{10} + HCl$, se dépose à l'évaporation en prismes obliques, transparents.

Les *sels de baryum* et *de calcium*, $C^{10}H^{8}BaAzO^{10}$ et $C^{10}H^{8}CaAzO^{10}$, sont amorphes et font de l'acide amidé un acide monobasique, fait qui est à rapprocher de celui qu'offrent les acides glycidiques, dérivés des acides monobasiques, que ne décomposent pas les carbonates (M. et F.).

III

ACIDE OXYPARACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{6}O^{10}$.
Atom... $C^{5}H^{6}O^{5}$.

Lorsqu'on neutralise l'acide monochloritamalique, $C^{10}H^{7}ClO^{10}$, par du carbonate de calcium finement pulvérisé et qu'on fait bouillir la solution pendant quelques heures, tout le chlore finit par être éliminé à l'état de chlorure calcique. Si l'on arrête alors l'opération, le liquide se trouble, il se sépare peu à peu un dépôt cristallin formé d'itatartrate de calcium et d'oxyparaconate de calcium; ce dernier se dissout dans l'eau bouillante, tandis que le premier reste comme résidu.

Le sel calcique soluble se sépare du nouveau par concentration à l'état cristallin. Il est alors en rhomboïdes incolores, qui ne perdent pas leur éclat à 100 degrés, mais qui laissent dégager leur eau de cristallisation à 180 degrés. Ce sel, qui est neutre, a pour formule :

$$C^{10}H^{5}CaO^{10} + H^{2}O^{2},$$

ce qui indique que l'acide oxyparaconique est isomérique avec les acides oxycitraconique et oxyiaconique, qui sont bibasiques.

L'acide libre est sirupeux. Il fixe les éléments de l'eau pour se convertir en acide itatartrique, $C^{10}H^{8}O^{12}$.

La solution de son sel alcalin ne précipite pas les sels de baryum, de plomb, de cuivre et d'argent; elle s'oppose à la précipitation du fer par l'ammoniaque (M.).

IV

ACIDE ACÉTYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{6}O^{10}$.
Atom... $C^{5}H^{6}O^{5} = CH^{3}.CO.CH(CO^{2}H)^{2}$.

L'*éther acétylmalonique*, $2C^{4}H^{4}(C^{10}H^{6}O^{10})$, a été obtenu synthétiquement par Ehrlich en faisant réagir l'éther chloroxycarbonique sur l'éther sodacétique.

Liquide huileux, incolore, distillant à 238-240 degrés, ayant pour densité 1,08 à 23 degrés. Lorsqu'on cherche à le saponifier par les alcalis, il fournit du gaz carbonique, de l'acétone, de l'alcool et de l'acide acétique (Conrad et Guthzeit).

V

ACIDE ACÉTONE-DICARBONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{6}O^{10}$.
Atom... $C^{5}H^{6}O^{5} = CO(CH^{2}.CO^{2}H)^{2}$.

Les α-oxyacides se dédoublent sous l'influence de l'acide sulfurique en perdant les éléments de l'acide formique pour engendrer un dérivé acétonique. Tel est le cas de l'acide citrique, qui donne, dans ces conditions, de l'acide acétone-dicarbonique :

$$C^{12}H^{8}O^{14} = C^{2}H^{2}O^{4} + C^{10}H^{6}O^{10}.$$

On fond l'acide citrique à 145-150 degrés pour le déshydrater, on le réduit en petits fragments et on l'introduit, par portions de 500 grammes, dans un ballon de 5 à 6 litres de capacité, avec 500 grammes d'acide sulfurique ordinaire et 500 grammes d'acide fumant contenant 12 pour 100 d'anhydride. Après une demi-heure, alors que la mousse est tombée, on chauffe au bain-marie pendant trente-cinq à quarante minutes, jusqu'à ce que le nouveau boursouflement soit terminé. On refroidit alors le ballon vers zéro, et l'on ajoute 600 grammes de glace, en refroidissant à l'extérieur : l'acide acétone-dicarbonique se sépare à l'état cristallin. Après l'avoir égoutté, on l'exprime et on le purifie par cristallisation dans l'éther (Pechmann).

Il est en aiguilles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool, moins solubles dans l'éther ; sa solution aqueuse donne par le chlorure ferrique une

coloration violette. Il fond à 135 degrés, en se dédoublant en gaz carbonique et acétone :

$$C^{10}H^{6}O^{10} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{2}.$$

Ce dédoublement s'effectue, d'ailleurs, sous l'influence des acides et des alcalis à chaud, ou même simplement dans l'eau bouillante.

Les alcalis concentrés dédoublent l'acide acétone-dicarbonique en acides acétique et malonique :

$$C^{10}H^{6}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{4}O^{8};$$

en prolongeant l'action, on n'obtient que de l'acide acétique :

$$C^{6}H^{4}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{4}H^{4}O^{4}.$$

Neutralisée par la soude et additionnée d'azotite de sodium, la solution aqueuse donne un précipité de dinitrosacétone ; avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, il se dégage de l'acide carbonique et il se dépose des aiguilles cristallines très altérables.

Les *acétone-dicarbonates* sont peu stables ; ils se dédoublent aisément en acétone et en carbonates.

Le *sel de baryum* est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse sous forme cristalline. Sa solution donne des précipités avec la plupart des sels métalliques : on obtient notamment avec l'acétate de cuivre un précipité vert, cristallin, qui renferme à la fois du cuivre et du baryum.

L'*éther éthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{10}H^{6}O^{8})$, préparé avec l'alcool absolu et le gaz chlorhydrique, est une huile aromatique, bouillant vers 250 degrés, ayant pour densité 1,113 à 17 degrés. On peut y remplacer quatre équivalents d'hydrogène par des radicaux alcooliques, à la manière de l'acétylacétate d'éthyle, ce qui fournit des *acides acétone-carboniques alcoylés*, comme l'acide *αα-diéthylacétone-dicarbonique* (Pechmann et Dünschmann).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{8}H^{4}O^{10}$ ET $C^{10}H^{6}O^{10}$.

Bourgoin. — Préparation et propriétés de l'acide oxymaléique. *Soc. chim.*, XIX, 482.
Dünschmann et Pechmann. — Acides acétone-carboniques alcoylés. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 5.
Ehrlich. — Préparation de l'éther acétomalonique. *Soc. chim.*, XXIII, 73.
Feldmann et Melikow. — Sur les acides oxycitraconiques et leurs dérivés. *Soc. chim.* [3], III, 737.
Meilly. — Sur l'acide aconique et l'acide oxyitaconique. *Soc. chim.*, XX, 200.
Morawski. — Dérivés non chlorés de l'acide chlorocitramalique : acide oxycitraconique. *Soc. chim.*, XXI, 73.
— Sur l'acide oxycitraconique et autres dérivés de l'acide pyrocitrique. *Ibid.*, XXV, 118.

NIÈME et PECHMANN. — Produit de condensation de l'acétone-dicarbonate d'éthyle. *Soc. chim.*, VII-VIII, 124.
PECHMANN. — Sur l'acide acétone-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLV, 30; [3] VII-VIII, 2.
SCHERKS. — Sur l'acide oxymaléique. *Soc. chim.*, XLIII, 635.
— Sur les acides oxymaléique et oxycitraconique. *Ibid.*, XLV, 449.

III

ACIDES $C^{12}H^8O^{10}$.

I

ACIDE OXYHYDROMUCONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^{10}$.
Atom... $C^6H^8O^5$.

Obtenu par Limpricht en traitant par l'oxyde d'argent l'acide bromhydromuconique :

$$C^{12}H^7BrO^8 + AgHO^2 = AgBr + C^{12}H^8O^{10}.$$

Il cristallise en lamelles très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, ne fondant pas encore à 220 degrés.

Une solution neutre précipite les sels de plomb et d'argent.

Le *sel de baryum* a pour formule :

$$C^{12}H^6Ba^2O^{10} + 2H^2O^2.$$

II

ACIDE HYDROCOMÉNIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^{10}$.
Atom... $C^6H^8O^5$.

Acide encore mal connu, obtenu par Korff en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'acide coménique, $C^{12}H^4O^{10}$, ou l'acide bromocoménique.

On obtient un liquide jaunâtre, sirupeux, que l'alcool précipite de sa solution aqueuse en flocons blancs, déliquescents. Comme l'acide hydroméconique, il ne donne aucune coloration avec les persels de fer.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^6Ag^2O^{10}$, est un précipité blanc, amorphe, soluble dans l'eau.

III

ACIDE TÉRÉCHRYSIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^{10}$ (?).
Atom... $C^6H^8O^5$.

Cet acide, dont l'existence est douteuse, a été signalé par Cailliot dans l'oxydation de l'essence de térébenthine par l'acide nitrique.

Il est pâteux, jaune orangé, incristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa solution aqueuse a une saveur d'abord aigre, puis acerbe et amère. Il n'est pas volatil : lorsqu'on le chauffe, il se détruit, fournit à la distillation du gaz carbonique, un liquide acide, des gaz inflammables, une matière huileuse et un abondant dépôt de charbon.

Les sels, qui sont jaunes ou rouge orangé, sont pour la plupart solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^6Pb^2O^{10}$ (à 120 degrés), est en cristaux microscopiques (C.).

IV

ACIDE ACÉTYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^{10} = C^8H^4(C^4H^4O^4)O^6$.
Atom... $C^6H^8O^5$.

Il n'est pas connu à l'état de liberté. On peut le considérer comme de l'acide succinique dans lequel les éléments d'une molécule d'eau sont remplacés par une molécule d'acide acétique.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{12}H^8O^{10})$, en atomes :

$$C^{10}H^{16}O^5 = \begin{array}{l} C^2H^3O.CH.CO^2.C^2H^5 \\ \qquad\quad\;\, | \\ \qquad\quad CH^2.CO^2.C^2H^5, \end{array}$$

a été formé synthétiquement par Conrad en faisant réagir l'éther monochloracétique sur l'éthylacétylacétate de sodium :

$$C^4H^4(C^4H^3ClO^4) + C^4H^4(C^8H^5NaO^6) = Na.Cl + 2\,C^4H^4(C^{12}H^8O^{10}).$$

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur faible, éthérée, distillant à 254-256 degrés. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les dissolvants usuels, comme l'alcool, l'éther, etc. Il n'est pas coloré par les persels de fer.

La potasse alcoolique le dédouble en alcool, acétate et succinate de potassium :

$$2\,C^4H^4(C^{12}H^8O^{10}) + 3\,KHO^2 = 2\,C^4H^6O^2 + C^4H^3KO^4 + C^8H^4K^2O^8.$$

Bouilli avec de l'eau de baryte, au réfrigérant ascendant, jusqu'à disparition des gouttelettes huileuses, il donne un peu de carbonate et de succinate de baryum, et un sel très soluble qui, à l'évaporation, ne se concrète que lentement; on le dissout dans l'alcool absolu pour séparer la petite quantité d'acétate et de succinate de baryum qui l'accompagne; on ajoute de l'acide sulfurique étendu et on agite avec de l'éther; ce dernier, à l'évaporation, laisse un liquide sirupeux, distillant à 239 degrés et se concrétant vers zéro en une masse cristalline, fusible à 31 degrés. C'est l'*acide β-acétopropionique*, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2\,C^4H^4(C^{12}H^8O^{10}) + 6\,BaHO^2 = 2\,C^4H^6O^2 + 2\,C^2Ba^2O^6 + 2\,C^{10}H^7BaO^6.$$

V

ACIDE PYRO-ISOMALIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^{10}$.
Atom... $C^6H^8O^5$.

A la distillation sèche, l'acide isomalique fournit un anhydride qui se convertit peu à peu en grands cristaux incolores d'acide pyro-isomalique :

$$2\,C^8H^6O^{10} = C^2O^4 + C^2O^2 + 2\,H^2O^2 + C^{12}H^8O^{10}.$$

Au microscope, les cristaux apparaissent comme de longs prismes rhombiques, groupés en étoiles. Ils tombent en déliquescence à l'air et ne peuvent être régénérés par évaporation, car ils se volatilisent avec la vapeur d'eau (Kämmerer).

Le *sel de calcium* est cristallin, à peu près insoluble dans l'eau.

Le *sel de baryum* est amorphe, peu soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^8H^4Pb^2O^{10}$, est un précipité volumineux. Bouilli avec de l'eau, il devient granuleux, cristallin.

Le *sel d'argent* est une masse pâteuse qui, à l'ébullition dans l'eau, se décompose en donnant un dépôt d'argent métallique (K.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{12}H^8O^{10}$.

CAILLIOT. — Oxydation de l'essence de térébenthine par l'acide nitrique : acide téréchrysique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXI, 27.
CONRAD. — Sur l'éther acétosuccinique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXX, 267.
GOTTSTEIN. — Sur deux nouvelles caprolactones. *Soc. chim.*, XL, 123.
KAMMERER. — Acide pyro-isomalique. *Soc. chim.*, VII, 255.
KORFF. — Acide muconique et dérivés. *Soc. chim.*, VI, 227.
LIMPRICHT. — Recherches sur les acides mucique et pyromucique. *Soc. chim.*, XIX, 458.
PERKIN. — Sur l'éther acétosuccinique. *Journ. of the chem. Soc. London*, XXXXV, 517.

IV

ACIDES $C^{14}H^{10}O^{10}$.

I

ACIDE HYDROFURONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^7H^{10}O^5$.

Obtenu par Baeyer en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse d'acide furonique, $C^{14}H^8O^{10}$; on neutralise le soluté avec de l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther. On peut aussi chauffer l'acide furonique à 160 degrés avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge (B.).

A l'évaporation, il reste sous forme d'une masse aiguillée, blanche, fusible à 112 degrés, soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^8Ag^2O^{10}$, est un précipité blanc, assez soluble dans l'eau bouillante.

II

ACIDE HYDROCHÉLIDONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^7H^{10}O^5 = CO(CH^2.CH^2.CO^2H)^2$;

SYN. — *Acide propione-dicarbonique.* — *Acide acétone-diacétique.*

Il a été obtenu :

1° Par Haitinger et Lieben en réduisant l'acide chélidonique, $C^{14}H^4O^{12}$;

$$C^{14}H^4O^{12} + 4H^2 = H^2O^2 + C^{14}H^{10}O^{10};$$

2° Par Markwald, en partant de l'acide furfuracrylique, $C^{14}H^6O^6$;

3° Par Volhard, en hydratant le dilactone-diacétique, $C^{14}H^8O^8$;

4° En saponifiant par l'acide chlorhydrique bouillant l'éther tétracarbonique, qui résulte de l'action de l'éther chloracétique et de l'éthylate sodique sur l'éther acétone-dicarbonique : il y a élimination de deux molécules d'anhydride carbonique et production d'acide acétone-diacétique ou chélidonique (V.).

Bredt le considère, mais sans raisons suffisantes, comme un *acide lévulinacétique*, c'est-à-dire comme un *acide oxylactonique*.

Pour le préparer, on chauffe pendant trente heures, au réfrigérant ascendant,

un mélange d'acide chélidonique, d'acide acétique et de tournure de zinc ; il se forme un peu d'acide carbonique et quelques traces d'acétone. On traite par l'hydrogène sulfuré la solution filtrée et l'on évapore à sec. On purifie le résidu par cristallisation dans l'eau et l'on passe au besoin par le sel de zinc pour avoir un produit tout à fait pur (H. et L.).

On additionne 1 partie d'acide furfuracrylique de 3,5 pour 100 d'alcool à 95 pour 100, on sature de gaz chlorhydrique et on chauffe à l'ébullition au bain-marie pendant vingt minutes ; on sature de nouveau par le gaz et on abandonne le tout pendant quelques heures ; en chassant alors l'acide chlorhydrique et l'alcool au bain-marie, il reste un liquide foncé, qu'on agite avec une solution étendue de carbonate sodique. On enlève le liquide aqueux, on sèche le résidu sur du chlorure de calcium et on le distille, de manière à recueillir ce qui passe à 282-286 degrés.

C'est un liquide huileux, jaunâtre, bouillant à 286 degrés. Chauffé avec de la soude alcoolique, il fournit une masse cristalline, constituant de l'hydrochélidonate de sodium, dont on isole l'acide libre en passant par le sel de cuivre ou d'argent. D'après Markwald, lorsqu'on traite l'acide furfuracrylique par l'alcool, on obtient l'éther diéthylique de l'acide hydrochélidonique :

$$C^{14}H^{6}O^{6} + 2C^{4}H^{4}(H^{2}O^{2}) = 2C^{4}H^{4}(C^{14}H^{10}O^{10}).$$

Le meilleur moyen d'obtenir l'acide hydrochélidonique consiste à hydrater le dilactone acétone-diacétique, $C^{14}H^{8}O^{8}$, par l'eau bouillante, les alcalis ou les acides concentrés. La préparation se fait aisément lorsqu'on évapore la solution lactonique dans de l'acide chlorhydrique concentré ; on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante.

D'après ce qui précède, l'acide hydrochélidonique est un acide acétonique, l'acide acétone-diacétique.

Il cristallise en lamelles très brillantes, orthorhombiques. Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, et dans l'alcool ; il est peu soluble dans l'éther, à peine dans la benzine et la ligroïne.

Il fond à 138 degrés (M.), à 142 degrés (H. et L.), à 143 degrés (V.) ; il bout à une température plus élevée en se transformant partiellement en anhydride (V.).

Oxydé par le permanganate, en solution alcaline, il fournit de l'acide oxalique, de l'acide succinique et du gaz carbonique :

$$C^{14}H^{10}O^{10} + 6O^{2} = C^{2}O^{4} + C^{4}H^{2}O^{8} + C^{8}H^{6}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

Avec l'acide nitrique, on obtient les mêmes produits (V.).

Chauffé à 200-210 degrés, pendant douze heures, avec de l'acide iodhydrique saturé, il se convertit en *acide pimélique normal*, $C^{14}H^{12}O^{8}$:

$$C^{14}H^{10}O^{10} + 2H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{12}O^{8}.$$

Il est ramené à l'état d'anhydride par le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique, l'anhydride phosphorique.

En sa qualité d'acide acétonique, il s'unit à la phénylhydrazine et avec l'hydroxylamine.

La combinaison hydrazinique, $C^{26}H^{16}Az^{2}O^{8}$, se forme lorsqu'on traite une solution aqueuse de l'acide par l'acétate de phénylhydrazine. Il se précipite un liquide huileux, insoluble dans l'eau froide, qui prend bientôt en une masse solide, cristallisant dans un mélange d'alcool et de benzine en prismes incolores, fusibles à 107-108 degrés (V.), à 114 degrés (M.). Elle est très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, beaucoup moins dans l'éther, insoluble dans la benzine, la ligroïne, le chloroforme ; l'eau bouillante la dissout, mais en la décomposant.

L'*oxime*, $C^{14}H^{11}AzO^{10}$, cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 129 degrés.

Les *oximes* des éthers méthylique et éthylique cristallisent en aiguilles, qui fondent respectivement à 52 degrés et à 38 degrés.

La *phénylhydrazide de l'éther diméthylique*, $C^{30}H^{20}Az^{2}O^{8}$, cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 88-90 degrés. Celle de l'*éther éthylique* est en prismes fusibles à 67 degrés.

Les sels alcalins neutres cristallisent difficilement.

Le *sel neutre d'ammonium* perd de l'ammoniaque sous la cloche sulfurique.

Le *sel acide*, $C^{14}H^{9}(AzH^{4})O^{10}$, cristallise dans l'alcool aqueux en lamelles anhydres.

Le *sel acide de potassium*, $C^{14}H^{9}KO^{10}$, est très acide et soluble dans l'eau ; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse à l'état cristallin.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{8}Ba^{2}O^{10}$, qui est très soluble dans l'eau, cristallise avec quatre ou cinq équivalents d'eau (V.).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{8}Ca^{2}O^{10} + Aq$, est également très soluble.

Le *sel de magnésium* est sirupeux.

Le *sel de manganèse*, $C^{14}H^{8}Mn^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, qui est très soluble, cristallise en aiguilles mamelonnées.

Le *sel de zinc*, $C^{14}H^{8}Zn^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, est un précipité adamantin, qui se dépose en lamelles hexagonales caractéristiques. Il est peu soluble dans l'eau froide et ne perd son eau de cristallisation qu'à 100 degrés.

Le *sel de cadmium* ressemble au précédent.

Les *sels de cuivre*, *de plomb* et *d'argent*, obtenus par double décomposition, sont des précipités blancs, insolubles dans l'eau froide (V.).

L'*éther diméthylique*, $2C^{2}H^{2}(C^{14}H^{10}O^{10})$, cristallise en aiguilles arborescentes, fusibles à 56 degrés, distillant à 276-277 degrés (V.).

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{14}H^{10}O^{10})$, est un liquide ayant pour densité 1,0862, et dont le point d'ébullition est situé au voisinage de 300 degrés (V.). Il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Dilactone acétone-diacétique.

Équiv... $C^{14}H^8O^8$.
Atom... $C^7H^8O^4 = CH^2.CH^2 < \overset{CO}{} > O$
$\qquad\qquad\qquad\qquad C$
$\qquad\qquad CH^2.CH^2 < CO > O$.

C'est l'anhydride de l'acide hydrochélidonique.

Il prend naissance lorsqu'on maintient pendant longtemps l'acide succinique en ébullition, par perte d'eau et d'acide carbonique :

$$2C^8H^6O^8 = 2H^2O^2 + C^2O^4 + C^{14}H^8O^8.$$

On chauffe l'acide dans une cornue lutée, jusqu'à ce qu'une prise d'essai reste pâteuse par le refroidissement; on épuise la masse brune par le chloroforme bouillant, qui dissout l'anhydride avec un peu d'anhydride succinique, ce dernier cristallisant par le refroidissement. On fait bouillir le résidu avec de l'eau, on épuise la solution aqueuse par le chloroforme et on fait cristalliser l'extrait chloroformique dans l'alcool bouillant (Volhard).

Il cristallise dans l'alcool en lamelles incolores; il se dépose dans un mélange d'alcool et de chloroforme en grands prismes orthorhombiques, transparents, incolores, insipides, neutres aux réactifs, solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 175 degrés et ne distille sans décomposition que dans le vide, vers 200-205 degrés.

L'eau bouillante, les alcalis et les acides concentrés le transforment par hydratation en acide hydrochélidonique (V.).

Tel est cas de l'acide chlorhydrique fumant, qui transforme de même en acides les anhydrides succinique, phtalique, etc. Or on sait que les lactones ne s'hydratent pas dans ces conditions. Même réaction avec le cyanure de potassium : il se dégage de l'acide cyanhydrique et il se forme le sel potassique correspondant. L'ammoniaque donne d'abord un acide amidé, l'*acide hydrochélidonamique*, qui cristallise en lamelles fusibles à 127 degrés ; puis un diimide, l'*hydrochélidonediimide*, $C^{14}H^{10}AzO^4$, qui n'est autre chose que l'imido-imidopimélique de Marckwald (V.).

III

ACIDE DIATÉRÉBILÉNIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^7H^{10}O^5 = (CH^3)^2.C(OH).C(CO^2H) : CH.CO^2H$.

Cet acide ne paraît pas exister à l'état de liberté : son anhydride seulement prend naissance lorsqu'on chauffe un peu au-dessus de son poids de fusion l'acide α-chlorotérébique, $C^{14}H^9ClO^8$, par perte d'acide chlorhydrique ; ou encore, lorsqu'on chauffe ce dérivé chloré à 146 degrés avec un peu d'eau

(Roser). La même transformation a lieu par simple évaporation des solutions aqueuses des acides β chloro- et β-bromotérébique (Frost). Toutefois, lorsqu'on fait bouillir cet anhydride avec de la potasse, il se forme un sel qui a pour formule $C^{14}H^8K^2O^{10}$; mais ce diatérébilénate est peu stable, car l'eau bouillante le dédouble en potasse et en sel $C^{14}H^7KO^8$.

Acide térébilénique.

Équiv... $C^{14}H^8O^8$.

Atom... $C^7H^8O^4 = (CH^3)^2.\overset{\text{O}\text{———}}{\text{C}}.C(CO^2H) : \overset{\text{CO}}{\text{CH}}$.

Roser a donné ce nom à l'anhydride précédent. Ce dernier cristallise dans l'eau en prismes, solubles dans l'alcool et dans l'éther, la benzine bouillante; par contre, il est peu soluble dans la benzine froide et encore moins dans le sulfure de carbone. Il fond à 169 degrés (R.), à 168 degrés (F.) lorsqu'il se dépose dans l'éther ou dans l'eau en prismes étoilés; mais dans l'alcool ou dans l'acide bromhydrique concentré, les prismes orthorhombiques fondent à 162-163 degrés (F.). Il se sublime sans altération; à la distillation, il se dédouble partiellement en acide carbonique et en anhydride, $C^{12}H^8O^4$, sans doute le térélactone de Geissler; cette décomposition a lieu entre 250 et 270 degrés.

Il fixe une molécule d'hydrogène sous l'influence de l'amalgame de sodium pour se convertir en acide térébique; il fixe également le brome, mais non l'acide bromhydrique. Avec les lessives alcalines, à l'ébullition, il engendre des diatérébilénates. C'est à la fois un anhydride et un acide monobasique.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^7CaO^8$, cristallise en aiguilles, peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^7AgO^8$, est en prismes, à peine solubles (R.).

Acide chlorotérébilénique.

Équiv... $C^{14}H^7ClO^8$.

Atom... $C^7H^7ClO^4 = (CH^3)^2.\overset{\text{O}\text{———}}{\text{C}}.C(CO^2H) : \overset{\text{CO}}{\text{CCl}}$ (?).

Obtenu par Roser en chauffant à 130-140 degrés l'acide α-chlorotérébique, $C^{14}H^9ClO^8$, avec du perchlorure de phosphore.

Il cristallise en petits prismes, fusibles à 200-203 degrés, solubles dans l'eau chaude. Il est très stable, car il est à peine attaqué à chaud par l'eau et l'oxyde d'argent.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^6CaClO^8 + H^2O^2$, cristallise en prismes ou en tablettes.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{6}AgClO^{8}$, est un précipité pulvérulent, que l'eau chaude abandonne en cristaux aiguillés.

IV

ACIDE OXYTÉRÉBIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{7}H^{10}O^{5}$.

On obtient ce corps, d'après Roser, lorsqu'on fait bouillir avec une lessive de soude ou avec du carbonate de chaux et de l'eau, l'acide α-chlorotérébique, $C^{14}H^{9}ClO^{8}$.

A l'état libre, il est sous forme d'un liquide sirupeux qui cristallise lentement. C'est un acide monobasique, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

V

ACIDE ACÉTYLGLUTARIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10} = C^{10}H^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})O^{6}$.
Atom... $C^{7}H^{10}O^{5} = C^{2}H^{3}O.CH\begin{cases} CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H \\ CH^{2}H. \end{cases}$

On connaît seulement l'éther diéthylique, $2\,C^{4}H^{4}(C^{14}H^{10}O^{10})$, en atomes :

$$C^{14}H^{18}O^{5} = C^{2}H^{3}C.CH\begin{cases} CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}.C^{2}H^{5} \\ CO^{2}.C^{2}H^{5}, \end{cases}$$

qui a été formé synthétiquement par Limpach et Wislicenus en faisant réagir l'éther β-iodopropionique sur le sodium-acétylacétate d'éthyle :

$$C^{4}H^{4}(C^{6}H^{5}IO^{4}) + C^{4}H^{4}(C^{8}H^{5}NaO^{6}) = NaI + 2\,C^{4}H^{4}(C^{14}H^{10}O^{10}).$$

C'est un corps liquide, distillant à 271-272 degrés, ayant pour densité 1,0505 à 14 degrés. Saponifié par la potasse, en solution alcoolique, il se dédouble en acides acétique et glutarique :

$$C^{14}H^{10}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{10}H^{8}O^{8}.$$

A chaud, l'acide chlorhydrique le dédouble en gaz carbonique et acide γ-acétobutyrique :

$$C^{14}H^{10}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{10}O^{6}.$$

VI

ACIDE α-MÉTHYLACÉTYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10} = C^8H^3[C^2H^3](C^4H^4O^4)O^6$.

Atom... $C^7H^{10}O^5 = \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^3O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2.CO^2H \\ CO^2H. \end{matrix}$

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{14}H^{10}O^{10})$, a été obtenu synthétiquement par Kressner en faisant réagir l'éther méthyliodhydrique sur le dérivé sodé de l'éther acétosuccinique.

Cet éther, qui distille à 263 degrés et qui a pour densité 1,067, est dédoublé par la potasse alcoolique en acide acétique et en acide pyrotartrique ordinaire, fusible à 111°,5 (K.). Avec l'eau de baryte ou l'acide chlorhydrique, à chaud, on obtient de l'acide carbonique et de l'acide β-acétobutyrique (Bischoff) :

$$2C^4H^4(C^{14}H^{10}O^{10}) + 3KHO^2 = 2C^4H^6O^2 + C^2K^2O^6 + C^{12}H^9KO^6.$$

VII

ACIDE β-MÉTHYLACÉTYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10}$.

Atom... $C^7H^{10}O^5 = \begin{matrix} CH^3.CH.COH^2 \\ | \\ C^2H^3O.CH.CO^2H. \end{matrix}$

L'éther diméthylique correspondant a été préparé par Conrad en faisant réagir l'éther acétylacétique sodé sur l'éther α-bromopropionique.

A 100 grammes d'éther bromé, on ajoute 140 grammes d'alcool absolu, tenant en dissolution 12 grammes de sodium; après refroidissement, on ajoute 72 grammes d'éther acétoacétique. On chauffe quelque temps au bain-marie, on distille l'alcool, on reprend le résidu par l'eau et on rectifie dans le vide l'huile qui se sépare: le produit qui passe à 225-228 degrés, sous la pression de 165 millimètres, est l'éther β-méthylacétosuccinique (Bischoff).

C'est un liquide bouillant à 258 degrés, ayant pour densité 1,061 à 17 degrés (Hardtmuth). Traité par une solution concentrée de potasse, en solution alcoolique, il se décompose en acides carbonique, acétique, pyrotartrique et β-acétoisobutyrique; avec l'acide chlorhydrique concentré, à l'ébullition, il se dédouble en acide carbonique et acide β-acétobutyrique (Bischoff).

VIII

ACIDE DE BAUER.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10}$.

Atom... $C^7H^{10}O^5$.

En chauffant à 120-130 degrés, en tubes scellés, l'acide pimélique avec du brome en excès Bauer a obtenu un dérivé dibromé, $C^{14}H^{10}Br^2O^8$, que l'eau

bouillante et l'oxyde d'argent transforment en un acide cristallisé, qui paraît avoir pour formule $C^{14}H^{10}O^{10}$:

$$C^{14}H^{10}Br^{2}O^{8} + 2AgHO^{2} = H^{2}O^{2} + 2AgBr + C^{14}H^{10}O^{10}.$$

IX

ACIDE SHIKIMIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{7}H^{10}O^{5} = C^{6}H^{2}(H^{4})(OH)^{3}.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide tétrahydrotrioxybenzoïque.*

L'étude des principes contenus dans les fruits de l'*Illicium religiosum* (*Shikimi-Noki*) a permis à Eykman d'isoler plusieurs produits, notamment du shikimol, identique avec le safrol, et un acide organique, l'acide shikimique.

On fait bouillir les fruits avec de l'eau, de manière à obtenir un extrait aqueux, qu'on reprend par l'alcool; on filtre, on évapore et on dissout le résidu dans une petite quantité d'alcool, qu'on additionne de cinq à six fois son volume d'éther. Avec le temps, il se fait un dépôt qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

C'est une poudre cristalline, soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool à 90 degrés, beaucoup moins dans l'alcool absolu, à peine dans l'éther pur et dans le chloroforme. Il fond à 184 degrés; sa densité est de 1,53. Il dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_D = -179°,3.$$

C'est un acide fort qui s'éthérifie difficilement, et dont les sels, solubles dans l'eau, cristallisent mal, à l'exception du sel d'ammonium.

A la distillation sèche, vers 230 degrés, il donne de l'acide carbonique, du phénol, de l'acide protocatéchique et de la pyrocatéchine.

Chauffé avec les anhydrides, il donne des dérivés trisubstitués, amorphes, solubles dans les dissolvants organiques. Traité par l'acide chlorhydrique concentré au bain-marie, il se charbonne partiellement, avec formation d'acide para-oxybenzoïque :

$$C^{14}H^{10}O^{10} = 2H^{2}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{6}.$$

L'amalgame de sodium le convertit en un dérivé dihydrogéné, $C^{14}H^{12}O^{10}$, qui fond à 175 degrés et qui réduit énergiquement les solutions d'argent et de cuivre. Il fixe une molécule de brome en donnant un acide $C^{14}H^{10}Br^{2}O^{10}$, qui fond à 188 degrés et qui reproduit son générateur sous l'influence des réducteurs comme le zinc et l'acide acétique. Ce dérivé dibromé perd à chaud de l'acide bromhydrique et donne un dérivé monobromé, $C^{14}H^{9}BrO^{10}$, sans doute un lac-

tone, fusible à 235 degrés, que l'eau de baryte transforme en un acide fusible à 156 degrés.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il fournit de l'acide benzoïque (Oswald).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{9}CaO^{10}+3H^{2}O^{2}$, est en petits cristaux mamelonnés, groupés en forme de choux-fleurs.

Le *sel de baryum* paraît incristallisable.

Le *sel de strontium*, $C^{14}H^{9}SrO^{10}+H^{2}O^{2}$, est en mamelons à structure rayonnée (Oswald).

Eykmann considère l'acide shikimique comme le tétrahydure d'un acide trioxybenzoïque.

X

ACIDE DIMÉTHYLACÉTONE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10}=C^{10}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{10}$.
Atom... $C^{7}H^{10}O^{5}=CO[CH(CH^{3}).CO^{2}H]^{2}$.

L'*éther diméthylique*, $2C^{2}H^{2}(C^{10}H^{6}O^{10})$, a été préparé par Dunschmann et Pechmann en faisant réagir l'éther méthyliodhydrique sur le dérivé disodique de l'éther acétone-dicarbonique. En le saponifiant à froid par la potasse alcoolique, on obtient l'acide libre.

Cet acide diméthylé est sirupeux, peu soluble; traité par les alcalis, il se détruit avec formation de diméthylacétone.

L'*éther diméthylique* est un liquide huileux, incolore, bouillant à 255-266 degrés sous la pression normale, et à 200 degrés sous une pression de 130 millimètres. Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il se décompose avec formation de diméthylacétone (D. et P.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{14}H^{10}O^{10}$.

BAEYER. — Recherches sur le furfurol : acide hydrofuronique. *Soc. chim.*, XXVII, 383.
BAUER. — Recherches sur l'acide pimélique. *Soc. chim.*, XL, 538.
BISCHOFF. — Préparation de l'éther α-méthylacétosuccinique. *Soc. chim.*, XXXVI, 659.
BREDT. — Sur la constitution de l'acide chélidonique. *Soc. chim.* [3], IV, 679.
CONRAD. — Éther β-méthylacétosuccinique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXXVIII, 226.
DÜNSCHMANN et PECHMANN. — Acide diméthylacétone-dicarbonique. *Soc. chim.* [3], VIII, 6.
EYKMANN. — Sur l'acide shikimique. *Soc. chim.*, XLVIII, 454.
FROST. — Constitution des acides térébique et téraconique. *Soc. chim.*, XLV, 267.
GOTTSTEIN. — Sur l'acide α-méthylacétylsuccinique. *Soc. chim.*, XL, 123.
HAITINGER et LIEBEN. — Recherches sur l'acide chélidonique : acide hydrochélidonique. *Soc. chim.*, XLII, 489.
HARDTMUTH. — Sur l'αβ-diméthylacétosuccinate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXXI, 510.
KRESSNER. — Synthèse de l'acide pyrotartrique. *Soc. chim.*, XXXI, 509.
LIMPACH et WISLICENUS. — Synthèse des acides glutarique et méthylglutarique à l'aide de l'éther acétylacétique. *Soc. chim.*, XXXI, 506.

MARKWALD. — Sur les combinaisons du furfurane : acide propione-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLIX, 824 [3]; I, 129.
OSWALD. — Recherches sur l'acide shikimique. *Soc. chim.* [3], VI, 702.
ROSER. — Contributions à l'étude de l'acide térébique : acide térébilénique. *Soc. chim.*, XXXVII, 465.
VOLHARDT. — Sur l'acide acétone-diacétique ou hydrochélidonique. *Soc. chim.* [3], III, 734; IX-X, 434.

V

ACIDES $C^{16}H^{12}O^{10}$.

I

ACIDE α-ÉTHYLACÉTOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{10} = C^8H^3[C^4H^5](C^4H^4O^4)O^6$.
Atom ... $C^8H^{12}O^5 = C^2H^3O.C(C^2H^5).CO^2H$
$\qquad\qquad\qquad\qquad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad CH^2.CO^2H$.

On ne connaît que l'éther diéthylique, $2\,C^4H^4(C^{16}H^{12}O^{10})$, qui a été préparé synthétiquement par Huggenberg en faisant réagir au bain-marie l'iodure d'éthyle sur le sodium-acétosuccinate d'éthyle. Il bout à 263-265 degrés. Il n'est pas attaqué par le sodium, tandis que la potasse alcoolique le saponifie avec formation d'alcool, d'acide acétique et d'acide éthylsuccinique.

II

ACIDE β-ÉTHYLACÉTOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{10} = C^8H^3[C^4H^5](C^4H^4O^4)O^6$.
Atom ... $C^8H^{12}O^5 = C^2H^3O.CH.CO^2H$
$\qquad\qquad\qquad\qquad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad CH(C^2H^5).CO^2H$.

L'éther diéthylique a été préparé par Clownes en faisant réagir l'éther α-bromobutyrique sur l'éther sodacétique :

$$C^4H^4(C^8H^7BrO^4) + C^4H^4(C^8H^5NaO^6) = NaBr + 2\,C^4H^4(C^{16}H^{12}O^{10}).$$

On fait dissoudre 12 grammes de sodium dans 120 grammes d'alcool absolu, on ajoute 68 grammes d'éther acétylacétique, puis, peu à peu, 102 grammes d'acide bromé. Lorsque la réaction est terminée, on procède à une distillation fractionnée, sous une pression de 60-80 millimètres (Thorne).

C'est un liquide huileux, incolore, bouillant sans décomposition notable à 262 degrés, ayant pour densité 1,064 à 17 degrés; il est insoluble dans l'eau,

soluble dans l'alcool et dans l'éther; il dissout aisément le sodium avec dégagement d'hydrogène, ce qui le différencie de son isomère (C.). La potasse alcoolique le dédouble en alcool, acide acétique, gaz carbonique et acide α-éthyl-β-acétopropionique :

$$2C^4H^4(C^{16}H^{12}O^{10}) + 3KHO^2 = 2C^4H^6O^2 + C^2H^2O^6 + C^{14}H^{11}KO^6.$$

Acide kétolactonique.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^8$.
Atom... $C^8H^{10}O^4$.

Dans la décomposition du β-éthylacétosuccinate d'éthyle par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient non seulement de l'α-éthyl-β-acétopropionique, mais encore un acide lactonique que Young désigne sous le nom d'acide kétolactonique. Il ne résulte pas en réalité de la saponification de l'éther, mais de sa distillation, qui le dédouble partiellement en alcool et en kétolactonate d'éthyle, qu'on saponifie ensuite par l'acide chlorhydrique (voy. p. 1221).

III

ACIDE α-MÉTHYLACÉTOGLUTARIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{10} = C^{10}H^5[C^2H^3](C^4H^4O^4)O^6$.

Atom... $C^8H^{12}O^5 = \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^3O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2.CH^2.CO^2H \\ CO^2H. \end{matrix}$

L'*éther diéthylique* a été préparé synthétiquement par Limpach et Wislicenus en attaquant l'éther méthylacétylacétique sodé par l'éther β-iodopropionique :

$$C^4H^4(C^{10}H^7NaO^6) + C^4H^4(C^6H^5IO^4) = NaI + 2C^4H^4(C^{16}H^{12}O^{10}).$$

Liquide bouillant à 280-281 degrés, ayant pour densité à 20 degrés 1,043, par rapport à l'eau à 17°,5. Une lessive alcaline concentrée le décompose en alcool, acide acétique et acide α-méthylglutarique, $C^{12}H^{10}O^8$.

IV

ACIDE αβ-DIMÉTHYLACÉTOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{10} = C^8H^2[C^2H^3]^2(C^4H^4O^4)O^6$.

Atom... $C^8H^{12}O^5 = \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^3O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO^2H \\ CH(CH^3).CO^2H. \end{matrix}$

Le β-méthylacétosuccinate d'éthyle de Conrad dissout un équivalent de sodium, avec dégagement d'hydrogène. Ce dérivé sodique, traité par une

quantité équivalente d'iodure méthylique, fournit à son tour l'éther diméthylacétosuccinique, $2\,C^4H^4(C^{16}H^{12}O^{10})$.

Cet acide, qui passe à 270-272 degrés, a pour densité 1,057 à 270 degrés, par rapport à l'eau à 17°,5. Traité par la potasse alcoolique concentrée, il se décompose rapidement pour donner de l'alcool, de l'acétate de potassium et du diméthylsuccinate de potassium symétrique. On obtient, en même temps, du carbonate de potassium et le sel d'un acide acétonique, sans doute l'*acide acétopentolique*, $C^{14}H^{12}O^6$, qui distille entre 210 et 220 degrés (Hardtmuth).

V

ACIDE BROMOMALOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{11}BrO^{10} + Aq.$
Atom... $C^8H^{11}BrO^5 + {}^1/_2\,H^2O.$

Le brome est absorbé par une solution aqueuse d'acide tétrahydrophtalique, $C^{16}H^{10}O^8$; à l'évaporation dans le vide, il reste des croûtes cristallines, dures, d'acide bromomalophtalique :

$$C^{16}H^{10}O^8 + Br^2 + H^2O^2 = HBr + C^{16}H^{11}BrO^{10}.$$

Cet acide bromé cristallise en tables ou en petits prismes rhombiques, solubles dans l'eau. Il est peu stable, car sa solution s'altère à l'évaporation ; chauffé seul, il se décompose vers 180 degrés. L'eau de baryte le transforme en un acide tartrophtalique, $C^{16}H^{12}O^{12}$:

$$C^{16}H^{11}BrO^{10} + H^2O^2 = HBr + C^{16}H^{12}O^{12}.$$

dont la formation correspond à celle de l'acide tartrique par l'acide bromomalique (Baeyer).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{16}H^{12}O^{10}$.

Baeyer. — Acides tétrahydrophtlaique et bromomalophtalique. *Soc. chim.*, XV, 270.
Clownes. — Sur les éthylacétosuccinates d'éthyle isomériques. *Soc. chim.*, XXV, 460.
Hardtmuth. — Sur l'acide αβ-diméthylacétosuccinate d'éthyle et l'acide diméthylsuccinique. *Soc. chim.*, XXXI, 510.
Herggenberg. — Éther de l'acide α-éthylacétosuccinique et acide éthylsuccinique. *Soc. chim.*, XXXI, 511.
Limpach et Wislicenus. — Synthèse des acides glutarique et méthylglutarique à l'aide de l'éther acéto-acétique. *Soc. chim.*, XXXI, 506.
Thorne. — Sur la préparation de l'éther β-acétylacétosuccinique. *Journ. of Soc. of London*, XXXIX, 337.
Young. — Sur l'acide kétolactonique. *Soc. chim.*, XL, 124.

VI

ACIDES $C^{18}H^{14}O^{10}$.

I

ACIDE MÉTHYL-β-ÉTHYLACÉTOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{14}O^{10} = C^8H^2[C^2H^2][C^4H^5](C^4H^4O^4)O^6$.
Atom... $C^9H^{14}O^5 = C^2H^3O.C(CH^3).CO^2H$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad CH(C^2H^5).CO^2H$.

L'éther diéthylique a été obtenu synthétiquement par Young en traitant l'éther β-éthylacétylsuccinique par le sodium et l'éther méthyliodhydrique.

II

ACIDE TÉRÉBENTHINIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^9H^{14}O^5$.

Acide encore mal connu, signalé par Weppen comme l'un des produits d'oxydation de l'essence de térébenthine sous l'influence de la litharge :

$$C^{20}H^{16} + 7O^2 = C^2H^2O^4 + C^{18}H^{14}O^{10}.$$

Il se fait un précipité jaune, qu'on reprend par l'alcool absolu et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

Il cristallise dans l'alcool, à l'évaporation spontanée ; à chaud, on n'obtient qu'une masse caustique, brune. Sa solution alcoolique précipite par l'eau et par les sels métalliques.

III

ACIDE HYDROBUTYROFURONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^9H^{14}O^5 = CO^2H.(CH^2)^2.CO(CH^2)^4.CO^2H$.

Il prend naissance, suivant Tönnies, lorsqu'on réduit par l'amalgame de sodium l'acide butyrofuronique :

$$C^{18}H^{12}O^{10} + H^2 = C^{18}H^{14}O^{10}.$$

Le *sel d'argent* a pour formule $C^{18}H^{12}Ag^2O^{10}$ (T.).

Chauffé vers 200 degrés avec du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique concentré, l'acide butyrofuronique se convertit en acide azélaïque, $C^{18}H^{16}O^{8}$.

IV

ACIDE αα-DIÉTHYLACÉTONE-DICARBONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{14}O^{10} = C^{10}H^{4}(C^{4}H^{5})^{2}O^{10}$.
Atom... $C^{9}H^{14}O^{5} = CO[CH(C^{2}H^{5}).CO^{2}H]^{2}$.

On fait réagir l'éther éthyliodhydrique sur le dérivé sodé de l'éther acétone-dicarbonique, ce qui fournit l'éther diéthylacétone-dicarbonique :

$$2C^{4}H^{4}(C^{18}H^{14}O^{10}),$$

en atomes :

$$CO[CH(C^{2}H^{5}).CO^{2}C^{2}H^{5}]^{2}.$$

On saponifie cet éther par la potasse alcoolique, à froid.

L'acide αα-diéthylacétone-dicarbonique cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 112 degrés; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse se décompose à l'ébullition. Les alcalis le dédoublent avec production de diéthylacétone (Dünschmann et Pechmann).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{18}H^{14}O^{10}$.

DUNSCHMANN et PECHMANN. — Acide diéthylacétone-dicarbonique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 5.
TÖNNIES. — Transformation de l'acide furfurangélique en acides butyrofuronique et hydrobutyrofuronique. *Soc. chim.*, XXXIII, 128.
WEPPEN. — Sur l'acide térébenthinique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLI, 294.
YOUNG. — Sur l'éther de l'acide méthyl-β-éthylacétylsuccinique. *Soc. chim.*, XL, 124.

VII

ACIDES $C^{20}H^{16}O^{10}$.

I

ACIDE α-OXYCAMPHORIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{16}O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{16}O^{5}$.

Il a été trouvé, en 1868, par Hlasiwetz et Grabowski parmi les produits d'oxydation du camphre sous l'influence de la potasse caustique.

On fond 1 partie de camphre avec 3 parties de potasse caustique; on dissout

la masse dans l'eau, on sature par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther; on chasse ce dernier : le résidu, après avoir été bouilli avec de l'eau, est un mélange d'acides pimélique et oxycamphorique. En neutralisant par l'ammoniaque et en ajoutant du chlorure de calcium, le pimélate calcique se précipite. Le liquide filtré est additionné d'ammoniaque et agité avec de l'éther, qui s'empare de l'acide organique; on purifie ce dernier en passant par le sel de plomb, qu'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré.

L'acide oxycamphorique est un liquide caustique, non volatil. Il est très stable, car la potasse fondante ne l'attaque pas.

Ses *sels alcalins* et *alcalino-terreux* sont amorphes.

Il ne donne point de précipité avec les sels d'argent, même en présence de l'ammoniaque.

II

ACIDE β-OXYCAMPHORIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{16}O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{16}O^{5}$.

On ne connaît que son anhydride, l'acide camphonique.

Acide camphonique.

Équiv... $C^{20}H^{14}O^{8}$.

Atom... $C^{10}H^{14}O^{4} = CO^2H.C^8H^{13}\left\langle\begin{matrix}O\\ | \\ CO\end{matrix}\right.$

Syn. — *Acide camphanique.* — *Anhydride oxycamphorique.*

Il a été obtenu en 1869 par Wreden en faisant bouillir avec de l'eau l'anhydride bromocamphorique :

$$C^{20}H^{13}BrO^{6} + H^2O^2 = HBr + C^{20}H^{14}O^{8}.$$

Il se forme encore lorsqu'on chauffe à 100 degrés l'acide camphorique avec le brome humide (Kachler).

Woringer chauffe à 120 degrés 11 grammes d'acide camphorique avec 12 grammes de brome. On reprend la masse par l'éther, et on distille le résidu avec de l'eau : il passe plusieurs produits, notamment de l'acide laurolonique, $C^{18}H^{14}O^{4}$, et du campholactone, tandis que l'acide camphanique reste dans la solution avec de l'acide camphorique non attaqué. Pour les séparer, on les transforme en sel de baryum qu'on soumet à la cristallisation fractionnée, le camphonate se déposant le premier. On les purifie par cristallisation dans l'eau, on ajoute de l'acide sulfurique en excès et on épuise par l'éther.

Il est en prismes clinorhombiques, fondant à 200-201 degrés, commençant

déjà à se sublimer un peu au-dessus de 100 degrés; à la distillation sèche, il se décompose partiellement en perdant de l'acide carbonique pour donner deux isomères, l'acide lauronolique et le campholactone, $C^{18}H^{14}O^4$. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. C'est un acide lactonique monobasique (Fittig).

Traité par le perchlorure de phosphore, il fournit un chlorure qui reproduit son générateur sous l'influence de l'eau. Chauffé avec de la chaux, il perd de l'acide carbonique et donne un carbure incomplet, $C^{16}H^{14}$, bouillant à 119 degrés :

$$C^{20}H^{14}O^8 = 2C^2O^4 + C^{16}H^{14}.$$

On obtient le même corps en chauffant à 150 degrés l'acide camphonique ou l'acide camphorique avec de l'acide iodhydrique.

Le *sel de baryum*, $2C^{20}H^{13}BaO^8 + 7Aq$, est en grands cristaux incolores, que l'eau à 200 degrés, sous pression, convertit en acide lauronolique et campholactone (Woringer).

Le *sel de cadmium* cristallise en prismes, qui ont pour formule :

$$C^{20}H^{13}CdO^8 + 3Aq.$$

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{20}H^{14}O^8)$, préparé au moyen de l'anhydride, de l'alcool et du gaz chlorhydrique, cristallise en prismes sublimables, fusibles à 63 degrés. Il est peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. La potasse alcoolique le saponifie en reproduisant ses générateurs (Wr.).

III

ACIDE CINÉOLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{16}O^{10}$.

Atom... $C^{10}H^{16}O^5 = \begin{matrix} H^2C \diagup C(C^3H^7).CO^2H \\ > O \\ H^2C \diagdown C(CH^3)CO^2H. \end{matrix}$

D'après Wallach, parmi les dérivés oxydés des terpènes, contenus dans les huiles essentielles, le plus répandu est le cinéol, $C^{20}H^{18}O^4$, qu'on peut obtenir à l'aide de la terpine, et par conséquent de l'essence de térébenthine ordinaire (V.).

Mis en digestion à 100 degrés avec 30 grammes de permanganate dissous dans 150 centimètres cubes d'eau, le cinéol (6 centimètres cubes) donne du carbonate, de l'acétate et de l'oxalate de potassium, ainsi que de l'acide cinéolique dans la proportion de 45 pour 100.

L'acide cinéolique est soluble dans 70 parties d'eau à 15 degrés, et dans 15 parties seulement à 100 degrés; il est peu soluble dans le chloroforme, soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse est inactive. Il fond à 196-197 degrés en se décomposant.

A la distillation, il fournit d'abord de l'eau et un anhydride, puis du gaz

carbonique et un acide monobasique, huileux, $C^{18}H^{16}O^{6}$, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, distillable dans la vapeur d'eau (Wallach et Gildemeister).

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{14}Ca^{2}O^{10} + 4H^{2}O^{2}$, est fort peu soluble à froid, insoluble dans l'eau bouillante. Il se décompose à 190 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{14}Ag^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, amorphe, insoluble (W. et G.).

Dissous dans l'éther anhydre, l'acide cinéolique se combine à une molécule d'amine pour engendrer un acide monobasique (Elkeles).

Le *dérivé pipéridique* est en cristaux incolores, fusibles à 151-152 degrés. Son sel d'argent est peu soluble.

Avec l'allylamine et la diéthylamine, on obtient des cristaux qui fondent respectivement à 126 et 162-163 degrés.

L'*éther éthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{20}H^{16}O^{10})$, se prépare au moyen d'une solution alcoolique d'acide libre saturée de gaz chlorhydrique. C'est un liquide incolore, qui bout à 155 degrés sous une pression de 12 millimètres.

Anhydride cinéolique.

Équiv... $C^{20}H^{14}O^{8}$.

Atom... $C^{10}H^{14}O^{4} = $ $H^{2}C \diagup C(C^{3}H^{7}).CO \diagdown$ $>O$ $H^{2}C \diagdown C(CH^{3}).CO \diagup$ $>O$.

On l'obtient en dissolvant l'acide dans l'anhydride acétique et en recueillant ce qui passe dans le vide à 157 degrés, sous la pression de 12-13 millimètres. Il cristallise dans l'éther de pétrole en longues aiguilles, fusibles à 77-78 degrés, solubles dans le chloroforme et la benzine. A la distillation sèche, il se dédouble d'après l'équation suivante :

$$C^{20}H^{14}O^{8} = C^{2}O^{2} + C^{2}O^{4} + C^{16}H^{14}O^{2}.$$

Le composé $C^{16}H^{14}O^{2}$ est un liquide très réfringent, ayant pour densité 0,83, possédant l'odeur pénétrante de l'acétate d'amyle. Traité par le chlorure de zinc, il fournit deux carbures d'hydrogène, dont le plus volatil, $C^{16}H^{12}$, n'est autre chose que du dihydroxylène (W.).

Dans une solution éthérée d'anhydride cinéolique, le gaz ammoniac donne un précipité volumineux, qui paraît être un mélange d'acide et de sel ammoniacal.

L'acide amidé est soluble dans l'alcool méthylique, qui l'abandonne à l'état cristallin (Elkeles).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{20}H^{16}O^{10}$.

Elkeles. — Recherches sur l'acide cinéolique. *Soc. chim.*, IX-X, 551.

Grabowski et Hlasiwetz. — Action de la potasse caustique sur le camphre : acide oxycamphorique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLV, 212. — *Soc. chim.*, X, 289.

KACHLER. — Recherches sur les dérivés camphoriques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXII, 264.
WALLACH. — Recherches sur les essences : acide cinéolique. *Soc. chim.* [3], I, 765 et V, 898.
WORINGER. — Préparation et propriétés de l'acide camphanique. *Soc. chim.* [3], XLV, 388.
WREDEN. — Acide bromocamphorique et acide camphanique. *Soc. chim.*, XIII, 367.

VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{10}$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I

ACIDE PHORONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{18}O^{10}$.

Atom... $C^{11}H^{18}O^{5} = (CH^3)^2.C(CO^2H).CH^2C.(CH^3)\left\langle {O \atop CH^2} \right\rangle C(CH^3).CO^2H$ (?).

Le nitrile correspondant a été préparé par Pinner en faisant bouillir un mélange d'acétone, de cyanure de potassium et d'alcool, saturé de gaz chlorhydrique. Il se fait de l'acide mésitonique, $C^{14}H^{12}O^6$ (voy. ce mot), et le cyanure constitue le composé qui ne se dissout pas dans l'alcool froid.

Ce nitrile cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles blanches, brillantes, sublimables, fusibles à 320 degrés.

Chauffé pendant une trentaine d'heures avec 30 à 40 parties d'acide chlorhydrique fumant, on obtient à l'évaporation un résidu qui se dissout dans la soude avec dégagement d'ammoniaque. En neutralisant la solution alcaline, l'acide phoronique se sépare à l'état cristallin :

$$3C^6H^6O^2 + 2C^2AzH = H^2O^2 + C^{22}H^{18}Az^2O^4.$$
$$C^{22}H^{18}Az^2O^4 + 3H^2O^2 = 2AzH^3 + C^{22}H^{18}O^{10}.$$

La phorone, $C^{18}H^{14}O^2$, fixe à froid deux molécules d'acide chlorhydrique sec pour former un dichlorure, $C^{18}H^{16}O^2Cl^2$, que le cyanure de potassium, en présence d'un peu d'alcool, convertit en nitrile phoronique, peu soluble dans l'eau :

$$C^{18}H^{16}Cl^2O^2 + 2C^2AzK = 2KCl + C^{22}H^{16}AzO^2.$$

La saponification de ce nitrile par l'acide chlorhydrique concentré fournit de l'acide phoronique :

$$C^{22}H^{16}Az^2O^2 + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + C^{22}H^{18}O^{10}.$$

Le rendement est excellent, car 10 parties de phorone fournissent 13 parties d'acide phoronique pur (Anschütz).

Anschütz représente l'acide phoronique par la formule atomique suivante :

$$C^{11}H^{18}O^{5} = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\underset{\large CO^2H}{C}.CH^2.CO.CH^2.\underset{\large CO^2H}{C}\!\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

L'acide phoronique cristallise en prismes incolores, brillants, qui se dissolvent difficilement dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool. Il fond à 184 degrés avec effervescence, et se transforme en anhydride; oxydé par le permanganate de potassium, en solution alcaline, il fournit un acide très soluble dans l'eau, fondant vers 190 degrés en se volatilisant, paraissant avoir pour formule $C^{10}H^{8}O^{8}$ (P.); c'est de l'acide méthylmalonique (Anschütz).

L'acide phoronique est un acide énergique, qui donne avec les bases des sels pour la plupart cristallisables.

Le *sel acide de potassium*, $C^{22}H^{17}KO^{10} + 3\,Aq$, cristallise en aiguilles solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^{16}Ca^{2}O^{10} + 2\,H^{2}O^{2}$, est en petits prismes brillants, agglomérés, peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition, perdant leur eau de cristallisation à 120 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{16}Ag^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, cristallin (P.).

L'*éther diéthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{22}H^{18}O^{10})$, obtenu en chauffant à 100 degrés le sel neutre de potassium avec l'éther bromhydrique, cristallise en longs prismes, fusibles à 125 degrés.

Anhydride phoronique.

Équiv... $C^{22}H^{16}O^{8}$.
Atom ... $C^{11}H^{16}O^{4}$.

Il prend naissance par la fusion de l'acide, ou directement par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique concentré à 100 degrés sur le cyanure générateur.

Dissous dans l'alcool bouillant dilué, il se dépose par le refroidissement en lamelles incolores, très brillantes, fusibles à 138 degrés, distillables sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud; les alcalis le transforment en acide phoronique.

Digéré avec de l'ammoniaque alcoolique, il se convertit en *imide*, $C^{22}H^{17}AzO^{6}$, corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 205 degés (P.).

II

ACIDE TÉTRÉTHYLACÉTONE-DICARBONIQUE.

Équiv... $C^{26}H^{22}O^{10} = C^{10}H^{2}(C^{4}H^{5})^{4}O^{10}$.
Atom ... $C^{13}H^{22}O^{5} = CO^{2}H.C(C^{2}H^{5})^{2}.CO.C(C^{2}H^{5})^{2}.CO^{2}H$.

L'*éther diéthylique* a été préparé synthétiquement par Pechmann et Dünschmann en attaquant le dérivé diéthylé de l'acide acétone-dicarbonique

par deux molécules de sodium et l'iodure de sodium, en solution alcoolique. On le saponifie ensuite à froid par la potasse alcoolique.

L'acide libre cristallise dans l'éther en petites aiguilles, fusibles à 70 degrés, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'eau et dans l'alcool (D. et P.).

III

ACIDE CÉROPIQUE.

Équiv... $C^{72}H^{68}O^{10}$ (?).
Atom... $C^{36}H^{68}O^{5}$.

Acide encore mal connu, signalé par Kawalier dans les feuilles du *Pinus sylvestris*.

On fait bouillir les feuilles avec de l'alcool à 40 degrés; en évaporant le décocté et en le reprenant par de l'eau, il se dépose un produit résineux, qu'on reprend par l'alcool et qu'on précipite par un soluté alcoolique d'acétate de plomb. On délaye ce précipité dans l'alcool et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. Il se dépose à l'évaporation des aiguilles microscopiques.

Le *sel de baryum*, $C^{72}H^{66}Ba^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, qu'on obtient en précipitant une solution alcoolique de l'acide par l'acétate de baryum.

BIBLIOGRAPHIE

ANSCHÜTZ. — Formation de l'acide phoronique à l'aide de la phorone de l'acétone. *Soc. chim.* [3], IX-X, 865.

DUNSCHMANN et PECHMANN. — Sur l'acide tétréthylacétone-dicarbonique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 6.

KAWALIER. — Acide du *Pinus sylvestris*. *Jahresb. der Chem.*, 570 (1853).

PINNER. — Sur la condensation de l'acétone : acide phoronique. *Soc. chim.*, XXXVI, 665; XXXVIII, 285.

CHAPITRE IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{10}H^{4}O^{10}$.

ACIDE HYDROCRONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{4}O^{10}$.
Atom... $C^{5}H^{4}H^{5} = CO : CH.CH(CO^{2}H)^{2}$ (?).

Acide encore mal connu qui a été obtenu par Lerch en chauffant à 100 degrés le croconate de potassium, $C^{10}K^{2}O^{10}$, avec de l'acide iodhydrique. Le produit de la réaction fournit, avec une solution alcoolique de potasse, un précipité d'hydrocronate de potassium.

D'après Nietzki et Benckiser, l'acide sulfureux, en solution aqueuse concentrée, transforme bien l'acide croconique en acide hydrocronique, mais on ne peut isoler ce dernier à cause de son extrême oxydabilité. En employant l'acide iodhydrique, on obtient un *hydrure* (l'acide de Lerch), dont le sel de baryum est soluble dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique étendu, tandis que le croconate barytique est insoluble dans ces deux dissolvants.

L'acide libre, isolé du sel de potassium, est sous forme d'une masse jaunâtre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses propriétés sont analogues à celles de l'acide bihydrocarboxylique correspondant, qui paraît être son polymère (L.).

Les sels, qui sont plus ou moins colorés, sont transformés en croconates par les alcalis.

Le *sel de potassium*, $C^{10}H^{2}K^{2}O^{10}$, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles d'un rouge kermès. Il est insoluble dans l'alcool; sa solution aqueuse, surtout en liqueur alcaline, en donnant du croconate de potassium.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{2}Ba^{2}O^{10}$, est un précipité rouge, cristallin, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'acide acétique.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{2}Pb^{2}O^{10}$, est un précipité rouge (L.).

II

ACIDES $C^{12}H^{6}O^{10}$.

I

ACIDE MÉTHYLPENTÉNONE-β-DIOIQUE

Équiv... $C^{12}H^{6}O^{10}$.
Atom... $C^{6}H^{6}O^{5} = CH^{3}.C.CO^{2}H$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH.CO.CO^{2}H$.

Lorsqu'on traite l'éther pyruvique par l'acide chlorhydrique sec, à basse température, il passe à la distillation dans le vide, après une quinzaine de jours, un produit de condensation qui résulte de l'union de deux molécules d'éther avec élimination d'une molécule d'eau :

$$2C^{4}H^{4}(C^{6}H^{4}O^{6}) = H^{2}O^{2} + 2C^{4}H^{4}(C^{12}H^{6}O^{10}).$$

L'éther pyruvique se comporte donc comme son homologue supérieur, l'éther acétylacétique (Genvresse).

L'éther méthylpenténone-β-dioïque est un liquide ordinairement légèrement coloré en rose, bouillant vers 170-172 degrés sans décomposition, sous la pression de 20 millimètres, et vers 225 degrés sous la pression ordinaire, en se décomposant légèrement; sa densité est de 1,161. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Traité à l'ébullition par l'eau de baryte, au réfrigérant ascendant, il est saponifié : on traite le liquide filtré par une quantité calculée d'acide sulfurique pour précipiter exactement la baryte, on filtre et on évapore dans le vide sous la cloche sulfurique.

L'acide libre, ainsi obtenu, est sirupeux, possède une odeur de caramel. Il est insoluble dans l'eau et fortement acide au papier de tournesol; il brunit lorsqu'on l'abandonne longtemps dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique (G.).

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^{4}Cu^{2}O^{10} + 5H^{2}O^{2}$, s'obtient en traitant l'acide libre par la soude et en ajoutant dans la solution de l'acétate de cuivre. Il se fait d'abord une coloration verte, puis le sel se dépose sous forme d'une poudre d'un beau vert. Il est légèrement soluble dans l'eau : une trace d'acide sulfurique augmente sa solubilité.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{4}Ag^{2}O^{10}$, se prépare au moyen du sel de soude et du nitrate d'argent. C'est un précipité blanc, peu soluble dans l'eau, brunissant à la lumière (G.).

II

ACIDES HYDRODÉHYDROMUCIQUES.

Équiv... $C^{12}H^{6}O^{10}$.
Atom... $C^{6}H^{6}O^{5}$.

En faisant réagir l'hydrogène naissant sur l'acide déhydromucique, $C^{12}H^{4}O^{10}$, Fittig et Heinzelmann ont signalé l'existence d'un acide cristallin, fusible vers 140 degrés. Seeling, qui a étudié cette réaction, a obtenu deux acides isomériques, $C^{12}H^{6}O^{10}$.

On fait réagir 500 grammes d'amalgame de sodium à 4 pour 100 sur 5 grammes d'acide déhydromucique, additionné de 500 grammes d'eau; on neutralise de temps en temps par de l'acide sulfurique étendu, on évapore à sec ou au bain-marie; on ajoute au résidu jaunâtre de l'acide sulfurique et on l'épuise par de l'éther. A l'évaporation de l'éther, il reste un résidu sirupeux, soluble dans l'eau, répandant à l'ébullition une odeur de menthe. Après cette ébullition, on obtient à l'évaporation un liquide sirupeux, qui cristallise sous la cloche sulfurique, et qui est formé de deux acides isomères α et β, qu'on sépare par les sels barytiques. Le sel α se sépare d'abord en lamelles cristallines, puis le sel β en aiguilles microscopiques.

Acide α.

Il se dépose par concentration de sa solution aqueuse sous la cloche sulfurique en petites tables molles, fusibles à 146 degrés. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, encore moins dans le chloroforme, insoluble dans le sulfure de carbone. Séché à l'air, il répond à la forme $C^{12}H^{6}O^{10}$.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{4}Ca^{2}O^{10} + 7\,Aq$, est en amas cristallin, formé de fines aiguilles; il est plus soluble que le suivant.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{4}Ba^{2}O^{10} + 9\,Aq$, est en cristaux durs, aiguillés, ou sous forme d'une poudre dense, beaucoup moins soluble que les cristaux aciculaires.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{4}Ag^{2}O^{10} + Aq$, est une poudre cristalline, formée d'aiguilles microscopiques, qui détone vers 200 degrés.

Acide β.

Il est en cristaux volumineux, durs, limpides, moins solubles que ceux de son isomère dans les dissolvants, retenant une molécule d'eau de cristallisation. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés et fond alors à 173 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^4Ca^2O^{10} + 3$ Aq, est une poudre amorphe, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^4Ba^2O^{10} + 3$ Aq, est en aiguilles microscopiques.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^4Ag^2O^{10}$, est anhydre et fait explosion à 140 degrés (S.).

III

ACIDE OXYMÉTHYLÈNEGLUTACONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^6O^{10}$.
Atom... $C^6H^6O^5$.

On ne connaît que les éthers méthyliques, ainsi que son anhydride, l'acide coumalique, qui est un produit de condensation de l'acide malique :

$$2C^8H^6O^{10} = 2C^2O^2 + 4H^2O^2 + C^{12}H^4O^8.$$

ACIDE COUMALIQUE.

Équiv... $C^{12}H^4O^8$.

Atom... $C^6H^4O^4 = C^5H^3O^2.CO^2H = \begin{matrix} O.CH : C.CO^2H \\ | \\ CO.CH : CH\ (?) \end{matrix}$.

On chauffe l'acide malique avec de l'acide sulfurique ou du chlorure de zinc, tant qu'il se dégage de l'oxyde de carbone ; par une affusion d'eau, il se sépare des croûtes cristallines, jaunâtres; on épuise le tout par l'éther et on évapore.

A l'état de pureté, l'acide coumalique cristallise en petits prismes incolores, qui fondent à 205-207 degrés, en dégageant de l'acide carbonique et en se colorant en brun; une partie se sublime sans décomposition. Il distille à 218 degrés, sous une pression de 120 millimètres. Il se dissout peu dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, difficilement dans l'éther, aisément dans l'alcool et l'acide acétique. Sa solution aqueuse, qui s'altère à l'ébullition, réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal: l'eau bouillante en dégage du gaz carbonique. L'acide coumalique peut donner par dédoublement des dérivés de condensation de l'acide formylacétique avec les produits que fournirait l'acide formylglutaconique en tant qu'acide β-cétonique.

Dans ces dédoublements, il fixe d'abord une molécule d'eau pour former un acide formylglutaconique, qui se dédouble en gaz carbonique et acide formylcrotonique ; celui-ci, à son tour, en perdant de l'acide carbonique, se convertit en aldéhyde crotonique. Ces transformations sont provoquées par l'acide sulfurique étendu, ou simplement par l'eau sous pression. Enfin, l'acide coumalique se dédouble en acide formique et en acide glutaconique, lorsqu'on fait bouillir son sel de magnésium avec de la baryte :

$$C^{12}H^4O^8 + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + C^{10}H^6O^8.$$

A la distillation sèche, l'acide coumalique ne fournit que des traces de coumaline, $C^{10}H^4O^4$; on obtient le tiers du rendement théorique en distillant le coumalate de mercure. On reprend le résidu par l'éther, qui s'empare de la coumaline. C'est un corps huileux, à odeur de coumarine, d'une densité de 1,2 à 19 degrés, passant à 120 degrés sous une pression de 120 millimètres, et à 206-209 degrés sous celle de 717 millimètres.

La *coumaline* est le représentant le plus simple des δ-lactones non saturés de la série grasse. Tandis que les carbonates alcalins et de baryum sont sans action sur elle, les alcalis caustiques la convertissent en un oxyacide monobasique non saturé, $C^{10}H^6O^6$, qui perd immédiatement de l'acide carbonique pour engendrer l'aldéhyde crotonique, $C^8H^6O^2$, corps qui se produit encore par l'action des alcalis sur l'acide coumarique (P.).

L'acide coumalique ne fournit pas d'acide fumarique par oxydation. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^3BaO^8 + H^2O^2$, est une poudre cristalline.

Le *sel de zinc*, $C^{12}H^3ZnO^8 + 3H^2O^2$, est en prismes incolores.

Le *sel de magnésium*, $C^{12}H^3MgO^8 + 3H^2O^2$, cristallise dans l'eau chaude en prismes incolores.

Il précipite les sels d'argent, de fer, de bismuth et de mercure, mais non ceux de manganèse, de plomb, de cuivre et de cadmium (Pechmann).

A chaud, les alcalis l'hydratent et le transforment en sels de l'acide $C^{12}H^6O^{10}$, que le chlorure ferrique colore en rouge brun.

C'est un acide lactonique qui décompose à froid les carbonates. La dissolution alcaline perd à chaud de l'acide carbonique et dégage l'odeur de l'aldéhyde crotonique. Avec l'ammoniaque, il y a formation d'*acide β-oxynicotianique*, $C^{12}H^5AzO^6$; avec la méthylamine, on obtient l'*acide méthyloxynicotianique*, $C^{14}H^7AzO^6$.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{12}H^4O^8)$, cristallise dans l'éther en lamelles incolores, dans l'eau en aiguilles, qui fondent à 74 degrés et distillent sans altération à 260 degrés (P.). Traité par la potasse, il se convertit en éther trimésique, qui cristallise en prismes incolores, fusibles à 205-208 degrés.

Acide bromocoumalique.

Équiv... $C^{12}H^3BrO^8$.
Atom... $C^6H^3BrO^4$.

On chauffe 10 parties d'acide coumalique avec 30 parties d'acide acétique, 12 parties de brome et un peu d'iode. Il se dépose peu à peu des cristaux qu'on reprend par l'éther et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude.

Il est en aiguilles fusibles à 176 degrés, distillables sans décomposition. Il est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans la benzine, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; l'eau bouillante, qui le dissout assez bien, le décompose, avec perte d'acide carbonique.

ÉTHERS OXYMÉTHYLÈNE-GLUTACONIQUES.

L'acide coumalique est un δ-lactone qui fixe les éléments de l'eau pour donner l'acide oxyméthylène-glutaconique, ou son tautomère, l'acide formylglutaconique, $C^{12}H^{6}O^{10}$; mais ces acides se dédoublent au moment de leur formation et on n'obtient que les produits de dédoublement.

Cependant, en traitant l'acide coumalique, ou son éther méthylique, par le méthanol et le gaz chlorhydrique, Pechmann a pu préparer l'éther triméthyloxyméthylène-glutaconique, $3C^{2}H^{2}(C^{12}H^{6}O^{10})$, en atomes :

$$C^{9}H^{12}O^{5} = CH^{3}O.CO.CH:CH.C\begin{cases}CHO.CH^{3}\\CO^{2}.CH^{3}.\end{cases}$$

Il est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, fusibles à 62 degrés, sublimables vers 200 degrés. La soude froide le transforme en sel sodique de l'éther diméthylique correspondant ; l'ammoniaque donne avec la solution alcoolique un composé ammoniacal peu soluble ; l'acide bromhydrique régénère l'acide coumalique, et le brome fournit l'*éther bromocoumalique*, $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{3}BrO^{8})$, corps qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 133-134 degrés.

L'*éther diméthyloxyméthylène-glutaconique*, $2C^{2}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{10})$, se sépare à l'état de sel sodique, sous forme d'une poudre cristalline, lorsqu'on traite l'éther triméthylique par la soude à 10 pour 100, entre 30 et 40 degrés au plus.

C'est un corps très altérable, soluble dans l'eau et dans l'alcool ; l'eau bouillante et les alcalis le transforment en éther trimésique ; sa solution alcoolique est colorée en violet par le chlorure ferrique (Pechmann).

IV

ACIDE TRICHLORODIACÉTYLGLYOXYLIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{10}$.
Atom... $C^{6}H^{3}Cl^{3}O^{5} = CHCl^{2}.(CO)^{2}.CHCl.CO.CO^{2}H$.

D'après Hantzsch, l'acide chloranilique, $C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{8}$, donne naissance à un dérivé du pentaméthylène, l'acide *trichlorodicétopentaméthylène-oxycarbonique*, $C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{10}$, en atomes :

$$CHCl\begin{cases}C(OH)(CO^{2}H)\\CO.CO\end{cases}CCl^{2},$$

que l'acide sulfurique transforme en un isomère à chaîne normale, l'acide trichlorodiacétylglyoxylique.

III

ACIDES $C^{14}H^{8}O^{10}$.

I

ACIDE FURONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{8}O^{10}$.
Atom... $C^{7}H^{8}O^{5}$.

Baeyer a démontré que l'acide furfuracrylique, $C^{14}H^{6}O^{6}$, fixe de l'hydrogène sous l'influence de l'amalgame de sodium pour se transformer en acide furfuropropionique, $C^{14}H^{8}O^{6}$; ce dernier, traité successivement par le brome, puis par l'oxyde d'argent, fournit d'abord de l'aldéhyde furonique, $C^{14}H^{8}O^{8}$, puis de l'acide furonique :

$$C^{14}H^{8}O^{6} + Br^{2} + H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{14}H^{8}O^{8}.$$
$$C^{14}H^{8}O^{8} + 4AgO = Ag^{2} + H^{2}O^{2} + C^{14}H^{6}Ag^{2}O^{10}.$$

Pour préparer l'acide furonique, on verse dans un ballon contenant trois molécules d'oxyde d'argent la solution provenant de l'action d'une molécule de brome sur l'acide furfuropropionique; on fait digérer le tout à une température de 65-70 degrés, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther. Si ce dernier, à l'évaporation, laissait un résidu rouge, l'oxydation serait incomplète; aussi faut-il, par des prises d'essai, s'assurer que l'oxydation est terminée. On obtient alors des cristaux jaunâtres, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, en présence du noir animal.

L'acide furonique cristallise par le refroidissement en fines aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther ; il est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique, ce dernier donnant un soluté jaune rougeâtre. Il fond à 180 degrés. L'amalgame de sodium le transforme en acide hydrofuronique (voy. ce mot) ; il en est de même du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique à 160 degrés ; mais, vers 200 degrés, il y a formation d'acide pimélique.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{6}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité blanc, à peine soluble dans l'eau (B.).

II

ACIDE CÉTOPENTAMÉTHYLENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^8O^{10}$.

Atom... $C^7H^8O^5 = CO\begin{cases} CH^2.CH.CO^2H \\ CH^2.CH.CO^2H. \end{cases}$

Théoriquement, le sodomalonate d'éthyle, en réagissant sur l'aconitate d'éthyle, devrait engendrer un produit de condensation fournissant à la saponification un acide butane-tétracarbonique normal.

En réalité, on obtient un mélange complexe, dont on a pu isoler trois acides bien définis :

1° L'*acide butane-tétracarbonique*, $C^{16}H^{10}O^{16}$, en atomes :

$$C^8H^{10}O^8 = \begin{matrix} CH^2. & CH. & CH. & CH^2 \\ | & | & | & | \\ CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H, \end{matrix}$$

que le chlorure d'acétyle transforme en anhydride, $C^{16}H^6O^{12}$, en atomes :

$$C^8H^6O^6 = \begin{matrix} CH^2 - CH - CH - CH^2, \\ | \quad\quad | \quad\quad | \quad\quad | \\ CO.O.CO \quad CO.O \;\; CO, \end{matrix}$$

corps fusible à 173 degrés ;

2° L'*acide cétopentaméthylendicarbonique*, qui résulte du précédent par perte d'eau et d'acide carbonique :

$$C^{16}H^{10}O^{16} = C^{14}H^8O^{10} + C^2O^4 + H^2O^2,$$

produit principal de la réaction, fondant à 189 degrés ;

3° Un acide qui fond à 185 degrés en se décomposant et en se transformant en acide butane-tétracarbonique (Auwers).

L'acide cétopentaméthylendicarbonique cristallise en octaèdres solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'acétone, peu solubles dans l'éther bouillant, insolubles dans la ligroïne et le chloroforme. Distillé dans le vide, il ne fournit pas d'anhydride, mais un nouvel acide qui cristallise en fines aiguilles, fusibles à 140 degrés. A l'oxydation, il donne divers produits, encore incomplètement étudiés. En solution alcaline, le permanganate engendre surtout de l'acide oxalique ; il en est de même de l'acide nitrique.

Auwers a préparé les sels de baryum, de calcium, de fer, de plomb, de mercure, de cuivre, d'argent.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^{14}H^8O^{10})$, cristallise en aiguilles, fusibles à 63-64 degrés.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{14}H^8O^{10})$, est liquide à la température ordinaire.

IV

ACIDES $C^{16}H^{10}O^{10}$.

ACIDE OXYMÉSITENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{8}H^{10}O^{5}$.

Il n'est pas connu à l'état libre. Son anhydride, $C^{16}H^{8}O^{8}$, prend naissance lorsqu'on prend pour point de départ le composé $C^{36}H^{22}O^{18}$, qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'éther acéto-acétique. Ce corps complexe, traité par les alcalis, se décompose en acides carbonique et acétique, acétone et oxyde de mésityle ; mais, avec la potasse alcoolique, on obtient l'*acide mésitène-lactone-carbonique*, qui n'est autre chose que l'*acide isodéhydracétique* (voy. ce mot).

V

ACIDES $C^{18}H^{12}O^{10}$.

ACIDE BUTYROFURONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{9}H^{12}O^{5} = CO^{2}H.CH : CH.CO.(CH^{2})^{4}.CO^{2}H$.

L'acide butyrique normal anhydre s'unit au furfurol pour former l'acide furfurangélique, $C^{18}H^{10}O^{6}$, que l'amalgame de sodium transforme en acide furfuro-valérianique, $C^{18}H^{12}O^{6}$. Ce dernier, oxydé par le brome et l'oxyde d'argent, fournit un homologue supérieur de l'acide furonique, l'acide butyrofuronique :

$$C^{18}H^{12}O^{6} + Br^{2} + 6\,AgO = 2\,AgBr + Ag^{2} + H^{2}O^{2} + C^{18}H^{10}Ag^{2}O^{10}.$$

L'acide butyrofuronique est sous forme d'une masse cristalline, fusible à 140-142 degrés ; il est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme chaud. L'acide iodhydrique et le phosphore rouge le transforment finalement en acide azélaïque, ou acide pimélique normal.

VI

ACIDES $C^{22}H^{16}O^{10}$.

ACIDE PYROCHOLESTÉRIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{16}O^{10}$.
Atom... $C^{11}H^{16}O^{5}$.

Suivant Tappeiner, l'acide cholestérique de Redtenbacher, résultant de l'oxydation de la cholestérine, est un mélange de deux acides, l'acide cholestérique, $C^{24}H^{16}O^{14}$, et l'acide pyrocholestérique, $C^{22}H^{16}O^{10}$, qui diffère du premier par une molécule d'acide carbonique.

Chauffé à 100 degrés, l'acide cholestérique perd lentement de l'acide carbonique, et rapidement à 198 degrés; il fond d'abord, puis se transforme en une masse brune, hygroscopique, à réaction acide, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible à 108 degrés.

Cet acide pyrogéné prend encore naissance, avec d'autres produits, lorsqu'on fait bouillir l'acide cholestérique avec de l'acide sulfurique étendu. Enfin, lorsqu'on sèche longtemps à 100 degrés les cholestérates de calcium et de baryum, ils se convertissent en pyrocholestérates (T.).

VII

ACIDES $C^{72}H^{66}O^{10}$.

ACIDE BÉTULORÉTINIQUE.

Équiv... $C^{72}H^{66}O^{10}$.
Atom... $C^{36}H^{66}O^{5}$.

Cet acide résineux, dont la formule n'est pas établie avec certitude, a été trouvé par Kosmann dans le bouleau (*Betula alba*).

On racle légèrement les jeunes pousses pour enlever une poussière blanche, résineuse, qu'on purifie par des traitements à l'alcool et à l'éther. On dissout le résidu dans le carbonate sodique, on évapore et on reprend le résidu par l'alcool à 85 degrés: le soluté alcoolique laisse à l'évaporation un sel très amer, qu'on purifie par un nouveau traitement au carbonate sodique.

L'acide bétulorétinique, à l'état hydraté, est blanc, floconneux; à l'état sec, il se présente sous forme d'écailles jaunâtres, friables, fusibles à 94 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'ammoniaque. Au-

dessus de son point de fusion, il se boursoufle, répand une odeur agréable, puis brûle en laissant un résidu blanc, qui fait effervescence avec les acides.

Le *sel sodique* est en plaques résinoïdes, jaunes, présentant parfois des rudiments de cristallisation, solubles dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse, qui mousse à la manière du savon, est d'une amertume intense.

Le *sel d'argent*, $C^{72}H^{65}AgO^{10}$, est en flocons blancs, qui noircissent à la lumière; après dessiccation dans l'obscurité, il est sous forme d'une poudre jaune, infusible à 100 degrés (K.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{10}$.

AUWERS. — Sur l'acide butane-tétracarbonique et sur un nouveau mode de formation de dérivés pentaméthyléniques. *Soc. chim.* [3], IX-X, 673.
BAEYER. — Recherches sur le furfurol : acide furonique. *Soc. chim.*, XXVII, 383.
BENCKISER et NIETZKI. — Sur les acides croconique et leuconique. *Soc. chim.*, XLVII, 207.
FITTIG et HEINZELMANN. — Nouveaux dérivés de l'acide mucique. *Soc. chim.*, XXVIII, 79.
GENVRESSE. — Sur l'éther pyruvique et son produit de condensation. *Soc. chim.* [3], IX-X, 377.
HANTZSCH. — Produits de décomposition de l'acide chloranilique. *Soc. chim.* [3], III, 547.
KOSMANN. — Recherches sur la résine du bouleau : acide bétulorétinique. *Journ. pharm. et chim.* [3], XXVI, 197.
LERCH. — Sur les combinaisons de l'oxyde de carbone avec le potassium et sur les acides qui en dérivent : acide hydrocroconique. *Soc. chim.*, V, 147 (1863).
PECHMANN. — Condensation de l'acide malique : acide coumalique. *Soc. chim.*, XLIII, 567.
— Dédoublement des α-oxyacides : coumaline. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 469, et IX-X, 964.
SEELING. — Sur les dérivés de l'acide mucique. *Soc. chim.*, XXXIV, 162.
TAPPEINER. — Oxydation de l'acide cholalique : acides cholestérique et pyrocholestérique. *Soc. chim.*, XXXII, 347.
TÖNNIES. — Transformation de l'acide furfurangélique en acide butyrofuronique. *Soc. chim.*, XXX, 128.

CHAPITRE V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$.

Un petit nombre de ces acides font partie de la série grasse, comme les acides croconique, coménique, carbopyrotritartrique; la plupart appartiennent à la série aromatique, comme les acides gallique, oxydéhydracétique, etc. Les uns sont des acides-alcools, monobasiques ou bibasiques ; d'autres sont des acides-phénols, comme l'acide gallique, qui est monobasique et triphénolique, etc.

I

ACIDES $C^{10}H^{2}O^{10}$.

ACIDE CROCONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{5}H^{2}O^{5} + 3H^{2}O = CO : C : C(CO^{2}H)^{2} + 3H^{2}O$ (?).

Il a été trouvé par Gmelin parmi les produits accessoires de la préparation du potassium, en décomposant par l'eau le dérivé $(C^{2}KO^{2})^{6}$.

Il prend encore naissance :

1° En traitant par les alcalis l'acide rhodizonique au contact de l'air. Il y a en outre formation d'une petite quantité d'acide oxalique (Lerch) ;

2° En évaporant des dissolutions alcalines de dioxydiquinon (rhodizonates) ou de tétraoxyquinon, l'air agissant ici comme un oxydant énergique qui détruit la molécule (Nietzki et Benckiser);

3° En oxydant, en liqueur alcaline, la plupart des dérivés hexasubstitués de la benzine (diamidotétraoxybenzine, diamidodioxyquinon, nitramidotétraoxybenzine). Soumis à l'ébullition avec de l'eau alcaline, le perquinon se scinde en acide carbonique et en acide rhodizonique, lequel se transforme à son tour en acide croconique (N. et B.).

La meilleure manière d'obtenir l'acide croconique consiste à oxyder la diamidotétraoxybenzine.

On fait bouillir pendant une demi-heure 1 partie de chlorhydrate de diamine avec 4 parties de carbonate de potassium, 60 parties d'eau et 3 parties de peroxyde de manganèse précipité ; on filtre, on acidule par l'acide chlorhy-

drique et on précipite par le chlorure de baryum, ce qui fournit un sel barytique représentant 80 pour 100 du poids de la matière première, soit un rendement de 50 pour 100 en fonction du poids de l'hydroquinon.

L'acide libre est en lamelles jaunes de soufre, retenant trois molécules d'eau de cristallisation, qui disparaissent dans le vide ou à 100 degrés (Will); les cristaux, qui sont parfois grenus et transparents, deviennent opaques sous la cloche sulfurique et se transforment finalement en une poudre jaune. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Les oxydants le transforment en acide leuconique, $C^{10}H^{8}O^{18}$, tandis que les réducteurs donnent un hydrure, l'acide hydrocroconique, analogue à la pinacone (N. et B.).

Le *sel de potassium*, $C^{10}K^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, est en aiguilles jaunes, peu solubles à froid, très solubles dans l'eau chaude (W.).

Le *sel acide*, $C^{10}HKO^{10}$, est d'une couleur plus foncée que le précédent, avec un reflet violet (N. et B.).

Le *sel de baryum*, $C^{10}Ba^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$, est un précipité cristallin, jaune d'or, à peine soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique. Il ne perd pas d'eau à 200 degrés (W.).

Le *sel double de potassium et de sodium*, $C^{10}NaKO^{10} + n\,Aq$, s'obtient cristallisé en lamelles rhomboïdales, d'un jaune de soufre, lorsqu'on sature l'acide libre par un mélange de potasse et de soude caustiques. Il renferme de l'eau de cristallisation, qu'il perd par la dessiccation en devenant rouge foncé (N. et B.).

Le *sel de calcium*, $C^{10}Ca^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$, est une poudre jaune, qui perd complètement son eau de cristallisation à 160 degrés (W.).

Le *sel de cuivre*, $C^{10}Cu^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$, est en aiguilles rhombiques, bleues par réflexion, jaunes par transparence, fort peu solubles, même à chaud.

Le *sel de plomb*, $C^{10}Pb^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, ne se déshydrate complètement qu'à 180 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{10}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité jaune, pulvérulent, anhydre.

Tous ces sels s'obtiennent par double décomposition au moyen du croconate de potassium.

L'acide croconique se combine avec l'ammoniaque et l'aniline pour former des amines diversement colorées. Il s'unit également avec l'hydroxylamine pour donner un précipité jaune rougeâtre.

Acide thiocroconique.

Équiv... $C^{10}H^{2}S^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{5}H^{2}SO^{4}$.

On sursature d'hydrogène sulfuré une dissolution concentrée et chaude de croconate de potassium, additionnée de deux molécules d'acide chlorhydrique; en saturant par la potasse caustique et en ajoutant de l'alcool avec précaution, il se sépare des aiguilles rouge grenat, à reflets verdâtres, constituées par un mélange de croconate et de thiocroconate de potassium. Pour opérer la séparation, on les dissout dans l'eau, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on ajoute

du chlorure de baryum, afin de précipiter l'acide croconique à l'état de sel barytique insoluble. En saturant la liqueur acide filtrée par l'acétate sodique, il se sépare des flocons jaunes de thiocroconate de baryum, flocons qui se transforment peu à peu en lamelles à reflets violets (N. et B.).

En s'appuyant sur les faits qui précèdent, Nietzki et Benckiser ont proposé de représenter l'acide croconique par le schéma atomique suivant :

CO
OH.C CO
OC C OH

Fig. 331.

Il est probable que cette formule doit être doublée et que le sel de potassium a pour formule $C^{20}K^4O^{20}$; alors l'acide croconique se rattacherait à la série des quinons aromatiques (N. et B.).

BIBLIOGRAPHIE

Benckiser et Nietzki. — Dérivés de l'hexa-oxybenzine : acides croconique et rhodizonique. *Soc. chim.*, XLV, 666.
— Synthèse de dérivés de la benzine par le potassium et l'oxyde de carbone. *Ibid.*, XLV, 670.
— Sur les acides croconique et leuconique. *Ibid.*, XLVII, 207, 265.
Gmelin. — Sur l'acide croconique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXVII, 58.
Lerch. — Combinaisons de l'oxyde de carbone avec le potassium : acide croconique. *Bull. Soc. chim.*, V, 143 (1863).
Liebig. — Sur la préparation du potassium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XI, 182.
Nietzki. — Formation de l'acide croconique au moyen de la benzine. *Soc. chim.* [3], XXXXIX, 203.
Will. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide croconique. *Rép. de chim. pure*, III, 345 et 397 (1861).

II

ACIDES $C^{12}H^4O^{10}$.

I

ACIDE COMÉNIQUE.

Équiv... $C^{12}H^4O^{10} = C^{12}H^2O^4(H^2O^2)(O^4)$ (?).
Atom... $C^6H^4O^5 = OH.C^5H^2O^2.CO^2H$ (?).

Syn. — *Acide paraméconique. — Acide métaméconique.*

L'acide coménique a été découvert en 1833 par Robiquet en partant de l'acide méconique ; Liebig a démontré qu'il ne diffère de ce dernier que par

de l'acide carbonique. Bien qu'il ait été étudié par plusieurs chimistes, How, Stenhouse, Ost, Mennel, Reibstein, etc., on ne connaît pas encore exactement sa nature ; si l'acide méconique est tribasique et monoalcoolique, il doit engendrer, par perte d'une molécule d'acide carbonique, un acide bibasique ; or, l'acide coménique se comporte ordinairement comme un acide monobasique.

Lorsqu'on fait bouillir d'une manière continue une dissolution aqueuse d'acide méconique, il se dégage de l'acide carbonique pur, et le liquide finit par se colorer de plus en plus ; on évite cette coloration en ajoutant de l'acide chlorhydrique ; il se dépose alors par le refroidissement des cristaux à peine colorés, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation (Liebig) :

$$C^{14}H^{4}O^{14} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{4}O^{10}.$$

Pour préparer l'acide coménique, on fait bouillir le méconate de chaux avec de l'acide chlorhydrique pur. Par le refroidissement, il se forme des cristaux rougeâtres, qu'on transforme en sel acide ammoniacal ; ce sel, qui cristallise bien, est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique (How).

Il cristallise en grains groupés ou en croûtes cristallines, à peine colorées, parfois en courts cristaux prismatiques ou en lamelles qui présentent toujours une coloration jaune rougeâtre (How) ; il est anhydre, inaltérable à l'air, même à 120 degrés ; il est insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans 16 parties d'eau bouillante.

Chauffé graduellement, il perd de l'acide carbonique, donne d'abord de l'acide pyroméconique, $C^{10}H^{4}O^{6}$, puis un liquide huileux, empyreumatique, accompagné d'un peu d'acide carbonique et de gaz inflammables. Ce qui reste étant traité par l'ammoniaque et filtré, puis reprécipité par l'acide chlorhydrique, paraît être de l'acide métagallique (Winckler).

La solution aqueuse d'acide coménique donne avec le chlore et le brome des produits de substitution. L'acide pur est violemment attaqué par l'acide nitrique concentré ; avec un acide étendu, il y a formation d'acides carbonique, oxalique, cyanhydrique. Il n'est attaqué ni par l'amalgame de sodium, ni par l'acide sulfureux ; bouilli avec de l'acide iodhydrique (à 127 degrés), il engendre de l'acide oxalique. Avec le perchlorure de phosphore, il donne un chlorure que l'eau transforme en acide dichlocomanique, $C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{8}$; mais, si l'on chauffe à 280-290 degrés, il se forme d'autres dérivés chlorés, notamment des chlorures de carbone.

L'acide coménique donne avec les bases tantôt des sels acides seulement, tantôt des sels neutres et acides. La solution aqueuse, que les sels ferriques colorent en rouge, précipite par l'acétate de plomb, mais non par les sels de baryum, de strontium, de calcium, ni par le sublimé.

Le *sel acide d'ammonium*, $C^{12}H^{3}(AzH^{4})O^{10} + H^{2}O^{2}$, est en petits prismes carrés, très brillants ; il a une réaction acide, même lorsqu'il se dépose d'une solution ammoniacale bouillante ; une solution neutralisée perd de l'ammoniaque à l'évaporation (How). Une solution saturée, additionnée d'alcool, aban-

donne des prismes retenant trois équivalents d'eau, qui s'échappent à 100 degrés; on peut alors chauffer jusqu'à 180 degrés, sans altération notable ; mais vers 200 degrés, en vase clos, le sel noircit, fond et donne un produit qui renferme une certaine quantité d'acide coménamique.

Le *sel acide de potassium*, $C^{12}H^{3}KO^{10}$, se dépose en prismes courts d'une dissolution chaude d'acide coménique dans un léger excès de potasse. Il est anhydre et rougit fortement le papier de tournesol.

Le sel neutre n'est pas connu.

Le *sel acide de sodium*, $C^{12}H^{3}NaO^{10}$ (à 100 degrés), ressemble au précédent, mais il est plus soluble dans l'eau. Le sel neutre est inconnu.

Le *sel de baryum neutre*, $C^{12}H^{2}Ba^{2}O^{10}+5H^{2}O^{2}$, obtenu par double décomposition, est à peine soluble. Il perd quatre molécules d'eau à 120 degrés; bouilli avec de l'eau, il se convertit partiellement en sous-sel.

Le *sel acide*, $C^{12}H^{3}BaO^{10}+n\,Aq$, se dépose avec six ou sept équivalents d'eau lorsqu'on précipite par le chlorure de baryum le coménate acide d'ammonium. Il est en tables rhombes, incolores, très acides, solubles dans l'eau, surtout à chaud; il devient anhydre à 100 degrés.

Les *sels de strontium* ressemblent aux précédents, mais ils sont plus solubles.

Le *sel neutre de calcium*, $C^{12}H^{2}Ca^{2}O^{10}+H^{2}O^{2}$ (à 121 degrés), s'obtient comme le sel barytique, en ajoutant du chlorure de calcium à de l'acide coménique dissous dans un excès d'ammoniaque. Il est insoluble dans l'eau et donne un sous-sel à l'ébullition.

Le *sel acide*, $C^{12}H^{2}CaO^{10}+7\,Aq$, se dépose en petits rhombes incolores d'une solution saturée à froid de coménate acide d'ammonium, additionnée de chlorure de calcium. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés; il est très soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel neutre de magnésium*, $C^{12}H^{2}Mg^{2}O^{10}+11\,Aq$, est une poudre grenue, insoluble dans l'eau, perdant à 100 degrés quatre molécules d'eau (How).

Le *sel acide*, $C^{12}H^{3}MgO^{10}+4H^{2}O^{2}$, qui est très soluble, conserve encore la moitié de son eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^{2}Cu^{2}O^{10}+H^{2}O^{2}$ (à 100 degrés), se dépose en petits octaèdres allongés, verts, lorsqu'on ajoute du sulfate de cuivre dans une solution chaude d'acide coménique ou de coménate acide d'ammonium.

Le *coménate ferrique acide* se forme lorsqu'on ajoute dans une solution concentrée et froide d'acide coménique du sulfate ferrique. La liqueur, qui se colore en rouge sang, laisse déposer de petits prismes durs, noirs et brillants, peu solubles dans l'eau froide, donnant avec l'eau bouillante une solution rougeâtre.

En maintenant le mélange à 60 degrés, au lieu d'opérer à froid, il se fait un sel ferreux qui n'est plus un coménate, car il y a dégagement d'acide carbonique (How).

Le *coménate neutre de plomb*, $C^{12}H^{2}Pb^{2}O^{10}+H^{2}O^{2}$, s'obtient sous forme de précipité avec l'acétate de plomb et l'acide libre ou le sel ammoniacal. Le précipité est soluble dans un excès d'acide coménique.

Le *sel neutre d'argent*, $C^{12}H^{2}Ag^{2}O^{10}$ (à 100 degrés), est un précipité jaune,

volumineux, obtenu avec le nitrate d'argent et le sel ammoniacal. Il ne détone pas par la chaleur (Liebig).

Acide éthylcoménique.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{10} = C^{4}H^{4}(C^{12}H^{4}O^{10})$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{5} = OH.C^{5}H^{2}O^{2}.CO^{2}(C^{2}H^{5})$.

SYN. — *Acide éthérocoménique.*

Cet éther acide a été préparé par How en délayant dans l'alcool l'acide libre finement pulvérisé et en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique ; à l'évaporation, il se dépose un résidu cristallin qu'on purifie dans l'eau chaude, non bouillante.

Il est en longues aiguilles prismatiques à quatre pans, solubles dans l'eau chaude, mais que l'eau bouillante décompose à la longue en alcool et en acide coménique. Il commence à émettre des vapeurs à 100 degrés, puis fond à 135 degrés en un liquide coloré et transparent ; maintenu fondu, il se sublime tout entier en longs prismes aplatis, très brillants. La solution aqueuse rougit la teinture de tournesol, coagule l'albumine et colore les sels de fer en rouge foncé. Comme il est saponifié par les bases, How n'a pu obtenir de sels définis.

Acide chlorocoménique.

Équiv... $C^{12}H^{3}ClO^{10} + 3Aq$.
Atom... $C^{6}H^{3}ClO^{5} + 1\,{}^{1}/_{2}\,H^{2}O$.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'acide coménique, délayé de l'eau, une partie se dissout et la liqueur claire laisse peu à peu déposer des aiguilles incolores et brillantes d'acide monochloré. Même résultat avec le coménate acide d'ammonium : il se forme de longues aiguilles incolores, dont la quantité augmente par l'addition d'acide chlorhydrique, alors que l'eau mère renferme de l'acide oxalique. On lave les cristaux à l'eau froide et on les purifie par cristallisation dans l'eau bouillante (How).

L'acide chlorocoménique est sous forme de petits prismes courts à quatre pans, hydratés, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il devient anhydre à 100 degrés.

La solution aqueuse se colore en rouge par les sels ferriques; au contact du zinc, elle dégage de l'hydrogène et il y a formation de chlorure de zinc.

Il est vivement attaqué par l'acide nitrique, avec production d'acides carbonique, oxalique, prussique et chlorhydrique ; soumis à l'action de la chaleur, il noircit et se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Le *sel acide d'argent*, $C^{12}H^{2}ClAgO^{10} + Aq$, se prépare avec l'acide libre et le nitrate d'argent. Il est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante l'abandonne en aiguilles prismatiques.

Le *sel neutre*, $C^{12}HClAg^{2}O^{10}$ (à 100 degrés), préparé avec le sel ammoniacal, est un précipité jaune, floconneux.

Acide bromocoménique.

Équiv... $C^{12}H^{3}BrO^{10} + 3Aq.$
Atom... $C^{6}H^{3}BrO^{5} + 1\ ^{1}/_{2}\ H^{2}O.$

Il se forme lorsqu'on dissout l'acide coménique ou même l'acide méconique dans l'eau de brome (How).

Il cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques, moins solubles que ceux du dérivé chloré. A l'ébullition avec de l'eau de baryte ou de l'acide chlorhydrique étendu, il perd son brome et se convertit en acide oxycoménique.

Acide dibromocoménique.

Équiv... $C^{12}H^{2}Br^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}.$
Atom... $C^{6}H^{2}Br^{2}O^{5} + 3H^{2}O = BrO.C^{5}HBrO^{2}.CO^{2}H + 3H^{2}O.$

Syn. — *Acide bromoxylbromocoménique.*

Obtenu par Mennel en ajoutant 18 grammes de brome dans un mélange formé de 100 grammes d'acide méconique et 80 parties d'eau ; on peut aussi opérer sur l'acide monobromé.

Il est en gros cristaux jaunes, rhombiques, solubles dans l'eau et dans l'alcool, moins solubles dans la benzine, l'éther et le chloroforme. Chauffé un peu au-dessus de 100 degrés, il perd de l'eau, du brome et de l'acide bromhydrique ; les réducteurs le ramènent à l'état d'acide monobromé. Il présente la réaction caractéristique suivante : dissous dans l'eau et additionné de chlorure de baryum, il ne donne rien ; mais, si l'on ajoute alors de l'ammoniaque, il se fait d'abord un faible précipité blanc, puis il se développe une coloration rouge et il se fait un volumineux précipité orangé (M.). Ses solutés ne sont pas colorés par le chlorure ferrique.

II

ACIDE DÉHYDROMUCIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{4}O^{10}.$
Atom... $C^{6}H^{4}O^{5}.$

Il a été découvert en 1877 par Fittig et Heinzelmann en chauffant à 100 degrés, pendant plusieurs jours, l'acide mucique avec une solution saturée d'acide bromhydrique :

$$C^{12}H^{10}O^{16} = 3H^{2}O^{2} + C^{12}H^{4}O^{10}.$$

Lorsqu'on chauffe avec beaucoup de ménagements l'acide déhydromucique, il

ne fond pas, mais se sublime sans altération ; chauffé brusquement, il se dédouble en acide pyromucique et anhydride carbonique :

$$C^{12}H^{4}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{10}H^{4}O^{6}.$$

Chauffé à 280 degrés, l'acide mucique donne de l'acide déhydromucique, mais une partie se transforme en acide pyromucique et le rendement n'est jamais satisfaisant.

Le procédé le plus avantageux pour préparer l'acide déhydromucique consiste à chauffer à 150 degrés l'acide mucique pendant huit heures en tubes scellés, avec son poids, à parties égales, d'acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés. On fait bouillir le contenu des tubes avec de l'eau pour entraîner l'oxyde de diphénylène, $C^{12}H^{8}O^{2}$, formé simultanément ; on dissout l'acide dans l'ammoniaque et on le précipite par l'acide chlorhydrique (Klinkhardt).

Il cristallise dans l'alcool en lamelles et dans l'eau bouillante en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool froid, pouvant se sublimer sans entrer en fusion.

Sa solution aqueuse, traitée par le chlorure ferrique, se prend en une gelée transparente, mais la présence d'acides libres empêche cette réaction, qui est caractéristique (K.). Avec l'amalgame de sodium il fixe une molécule d'hydrogène pour engendrer deux acides isomériques, $C^{12}H^{6}O^{10}$ (Seeling).

Lorsqu'on ajoute de l'eau de brome à sa solution aqueuse et chaude, il se dégage de l'acide carbonique ; à l'évaporation, il reste un résidu d'acide fumarique :

$$C^{12}H^{4}O^{10} + 3Br^{2} + 3H^{2}O^{2} = 6HBr + 2C^{2}O^{4} + C^{8}H^{4}O^{8}.$$

Chauffé doucement avec 10 parties d'acide azotique et 1 partie d'acide sulfurique, il donne par évaporation de l'acide nitropyromucique, $C^{10}H^{3}(AzO^{4})O^{6}$, qui cristallise en tablettes rectangulaires, fusibles à 183 degrés.

Lorsqu'on chauffe avec précaution au bain d'huile un mélange d'une molécule d'acide déhydromucique avec deux molécules de perchlorure de phosphore, il se fait un chlorure, $C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{2}$, qui cristallise en aiguilles fusibles à 80 degrés, sublimables en partie, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

L'acide déhydromucique se comporte vis-à-vis des bases comme un acide bibasique.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{2}Ba^{2}O^{10} + 5Aq$, se dépose par le refroidissement en cristaux durs, prismatiques. Si le refroidissement est brusque, on obtient de petites aiguilles concentriques, molles, facilement solubles à chaud, retenant six molécules d'eau et se transformant en cristaux dans l'eau bouillante (Seeling).

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{2}Ca^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$, est en lamelles ou en petites aiguilles incolores, qui s'effleurissent facilement à l'air.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{2}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau.

L'*éther éthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{12}H^{4}O^{10})$, cristallise dans l'alcool en prismes rhom-

biques incolores, fusibles à 46-47 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'anhydride acétique ne réagit pas sur lui, ce qui semble démontrer que l'acide déhydromucique n'est pas un acide-alcool (F. et H.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{12}H^{4}O^{10}$.

FITTIG et HEINZELMANN. — Dérivés de l'acide mucique : acide déhydromucique. *Soc. chim.*, XXVIII, 79.
HOW. — Sur l'acide méconique et les combinaisons qui en dérivent. *Ann. chim. et phys.*, XXXIV, 484; XXXVIII, 192.
KLINKHARDT. — Dérivés des acides mucique et hydromucique. *Soc. chim.*, XXXVII, 313.
LIEBIG. — Analyse des acides méconique et coménique. *Ann. chim. et phys.*, LIV, 26.
MENNEL. — Sur l'acide méconique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXXIX, 541.
— Dérivés azotés de l'acide coménique. *Ibid.*, XLVI, 239.
ROBIQUET. — Recherches sur l'opium : acide méconique. *Ann. chim. et phys.*, LI, 225 (1833).
— Note sur l'acide coménique. *Ibid.*, LIII, 425.
SEELING. — Dérivés de l'acide mucique : acide déhydromucique. *Soc. chim.*, XXXIV, 102.

III

ACIDES $C^{14}H^{6}O^{10}$.

I

ACIDE PYROGALLOCARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{6}O^{10} = C^{14}(H^{2}O^{2})^{3}O^{4} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{7}H^{6}O^{5} = (OH)^{3}.C^{6}H^{2}.CO^{2}H + H^{2}O$.

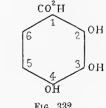


FIG. 332.

Il a été préparé synthétiquement, en même temps que l'acide gallocarbonique, par Brunner et Senhofer, en chauffant à 130 degrés le pyrogallol, $C^{12}H^{6}O^{6}$, avec du carbonate d'ammonium :

$$C^{12}H^{6}O^{6} + C^{2}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{10}.$$

On arrive au même résultat en chauffant dans un ballon le pyrogallol avec de l'eau et du bicarbonate de potassium (Kostanecki).

On chauffe dans un appareil digesteur, pendant douze à quinze heures, à la température de l'alcool amylique bouillant, 1 partie de pyrogallol avec 4 parties d'eau et autant de carbonate d'ammonium ; on verse la pâte cristalline dans de l'acide sulfurique, ce qui doit donner un liquide jaune floconneux, qui est violet, s'il y a trop peu d'acide, et qui laisse déposer des cristaux par le refroidissement. Sans séparer ces cristaux, on agite le tout avec de l'éther, puis celui-ci avec du carbonate de baryum récemment précipité et suspendu dans beaucoup d'eau. Après avoir séparé par l'éther le pyrogallol inaltéré, on ajoute à la liqueur barytique assez d'acide chlorhydrique pour décomposer tout le carbonate employé. En agitant de nouveau avec de l'éther, ce dernier laisse à l'évaporation une masse brune, formée de deux acides qu'il est difficile de séparer par cristallisation fractionnée. On reprend la masse par l'eau bouillante, qu'on neutralise presque complètement par le carbonate de baryum; le gallocarbonate de baryum se dépose, tandis que le sel de l'acide gallocarbonique, beaucoup plus soluble, reste en dissolution. La solution aqueuse et chaude de pyrogallocarbonate de baryum est additionnée d'acétate de plomb, jusqu'à formation d'un précipité ; on filtre rapidement et on sursature le liquide filtré par l'acide chlorhydrique : l'acide libre se dépose et celui qui reste dans les eaux mères est extrait au moyen de l'éther (B. et S.).

L'acide pyrogallocarbonique cristallise dans l'eau en aiguilles soyeuses avec une molécule d'eau, qui s'échappe à 110 degrés. A 12°,5, 1 partie d'acide exige 767 parties d'eau pour se dissoudre; il se dissout bien dans l'éther, moins facilement dans l'alcool. Sa solution aqueuse étendue colore le chlorure ferrique en violet, en vert si elle est concentrée; les sels ferreux donnent à la longue une coloration violette; elle réduit lentement l'azotate d'argent; le chlorure de chaux la colore en violet, puis en brun; elle précipite l'eau de baryte ou de chaux en bleu, tandis qu'elle prend une teinte brune sous l'influence de la potasse. Enfin, elle réduit à chaud la liqueur de Fehling et une solution alcaline de cuivre la colore seulement en vert à la température ordinaire.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, vers 200 degrés, l'acide libre perd de l'acide carbonique, puis fond vers 215 degrés. A l'état sec, il est violemment attaqué par le permanganate de potassium, tandis que l'acide sulfurique, même à chaud et en excès, ne l'attaque pas notablement, dernier caractère qui le différencie de l'acide gallique.

L'acide pyrogallocarbonique, comme l'acide gallique, est monobasique et triphénolique.

Le *sel de potassium* cristallise avec une molécule d'eau; il est très soluble dans l'eau.

Le *sel de sodium* a pour formule : $C^{14}H^5NaO^{10} + 2H^2O^2$.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^5BaO^{10} + 5\,Aq$, est en prismes durs, qui perdent leur eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^5CaO^{10} + 2H^2O^2$, est en mamelons cristallins, qui se déshydratent à 115 degrés.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^2Pb^4O^{10} + 3\,Aq$, est un précipité basique qui se forme

lorsqu'on traite l'acide par l'acétate de plomb. Il perd à 100 degrés son eau de cristallisation (B. et S.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^6O^{10}) + H^2O^2$, a été préparé par Albrecht et Will en traitant par le gaz chlorhydrique une solution alcoolique de l'acide libre. Il se dépose dans l'eau bouillante en cristaux fusibles à 86 degrés, avec une molécule d'eau, qui se dégage au bain-marie; déshydraté, il fond à 102 degrés et se sublime déjà vers 100 degrés.

Acide triéthylpyrogallocarbonique.

Équiv... $C^{26}H^{18}O^{10} = C^{14}(C^4H^6O^2)^3O^4$.
Atom... $C^{13}H^{18}O^5 = (C^2H^5O)^3.C^6H^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide triéthoxybenzoïque.*

A 4 parties d'acide triéthyldaphnétique, $C^{30}H^{20}O^{10}$, dissoutes dans le carbonate sodique et amenés à 200 centimètres cubes, on ajoute 7,6 parties de permanganate de potassium dans 100 centimètres cubes d'eau, puis on porte à l'ébullition pour terminer la réaction. La liqueur filtrée, décomposée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer par le refroidissement l'acide triéthylique à l'état cristallin (Will et Jung).

On l'obtient encore plus simplement en saponifiant l'éther triéthylé correspondant, préparé avec l'éther pyrogallocarbonique, l'iodure d'éthyle et la potasse (Will et Albrecht).

Il est en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 100°,5; il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzine; l'acide sulfurique le dissout sans l'altérer. Chauffé avec précaution, il peut se sublimer.

Le *sel d'ammonium* précipite les solutions métalliques.

Le *sel de baryum*, $C^{26}H^{17}BaO^{10}$, un peu moins soluble que le gallate correspondant, se dépose par concentration en pellicules brillantes.

Le *sel d'argent*, obtenu par double décomposition, est cristallin. Il donne à la distillation sèche, dans un courant de gaz carbonique, un liquide brunâtre, qui se prend en masse et qu'on purifie en le reprenant par l'alcool et en précipitant par l'eau. Il est alors en longs cristaux incolores, fusibles à 39 degrés, constituant l'éther triéthylique de l'acide pyrogallique (W. et J.).

II

ACIDE GALLIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{6}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{14}(\underline{H^{2}O^{2}})^{3}O^{4} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{7}H^{6}O^{5} + H^{2}O \quad = (OH)^{3}.C^{6}H^{2}.CO^{2}H + H^{2}O$.

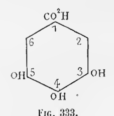


Fig. 333.

HISTORIQUE. — FORMATION.

L'acide gallique a été découvert par Scheele. Il a été étudié par un grand nombre de chimistes, notamment par Pelouze et Strecker, Barthe, Bourgoin, Brunner et Senhofer, etc.; sa synthèse a été faite par Lautemann.

Il existe à l'état libre dans plusieurs végétaux : les graines de mango (*Mangifera indica*) (Avequin), d'où on peut l'extraire par simple macération dans l'eau, 1 kilogramme pouvant en donner jusqu'à 70 grammes; les feuilles de busserole (*Arctostaphylos uva ursi*) (Kawalier); les gousses de libidibi, fruits du *Cæsalpinia coriaria* (Stenhouse); les cupules du chêne velani, les feuilles et les jeunes rameaux du *Rhus coriaria*, le sumac des corroyeurs (S.); l'écorce de pommier (Heumann); les fleurs d'arnica (*Arnica montana*); l'hellébore noir (*Helleborus niger*); le colchique d'automne (*Colchicum autumnale*); l'écorce du *Strychnos nux vomica*, etc. (Higgins).

Il prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on fait bouillir le tanin de la noix de galle avec de l'acide sulfurique dilué, ou lorsqu'on abandonne la poudre humide de ce corps au contact de l'air (Scheele), ou encore lorsqu'on attaque sa solution alcoolique par le sodium (Bōttinger);

2° En chauffant le kino à 120 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, et en chauffant le tanin à 140 degrés avec de l'acide sulfurique (Etti) ;

3° Dans l'action de la potasse sur l'acide salicylique diiodé (Lautmann); ou sur son isomère, l'acide p-oxybenzoïque diiodé (Barth) :

$$C^{14}H^{4}I^{2}O^{6} + 2KHO^{2} = 2KI + C^{14}H^{6}O^{10};$$

4° En faisant réagir la potasse sur l'acide protocatéchique monobromé, $C^{14}H^{5}BrO^{8}$ (Barth), ou sur ses dérivés éthérés, comme l'acide diméthylprotocatéchique monobromé (Matsmoto) :

$$C^{14}H^{5}BrO^{8} + KHO^{2} = KBr + C^{14}H^{6}O^{10};$$

5° En ensemençant des spores de *Penicillum glaucum* ou d'*Aspergillus glaucus* dans une solution aqueuse de tanin ou dans une infusion de noix de galle, au contact de l'air (Van Tieghem).

PRÉPARATION.

Lorsqu'il s'agit d'extraire l'acide gallique des végétaux qui contiennent en même temps du tanin, Stenhouse conseille d'opérer de la manière suivante : on précipite l'infusé végétal par la gélatine, on filtre, on évapore et on reprend le résidu par l'alcool bouillant. L'extrait alcoolique est épuisé par l'éther, qui s'empare de l'acide gallique et qui l'abandonne à l'évaporation à l'état cristallin. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, en présence d'un peu de noir animal lavé.

On le prépare généralement au moyen du tanin de la noix de galle. Le procédé le plus simple consiste à abandonner la poudre humectée au contact de l'air, pendant un mois environ, à une température de 20 à 25 degrés. On exprime alors la masse pour enlever une matière colorante brune, qui n'entraîne que fort peu d'acide gallique; traité par l'eau bouillante, le résidu abandonne par le refroidissement de l'acide gallique, qu'on reprend par huit fois son poids d'eau bouillante, en présence d'un peu de noir lavé. Le rendement est de 20 pour 100 du poids des galles employées, et même quelquefois plus considérable. Ce procédé est avantageux, mais il exige beaucoup de temps.

On arrive plus vite au but au moyen des acides ou même des alcalis. Liebig précipite une solution de tanin par l'acide sulfurique, introduit le précipité dans de l'acide sulfurique moyennement étendu et bouillant, tant qu'il y a dissolution. L'ébullition étant maintenue pendant quelques minutes, des cristaux colorés d'acide gallique se déposent par le refroidissement. On les purifie par cristallisation et en passant par le sel plombique.

Stenhouse conseille d'étendre l'acide sulfurique de sept à huit fois son poids d'eau et de maintenir le mélange en digestion pendant douze heures, en remplaçant de temps à autre l'eau qui s'évapore. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux à peine colorés, qu'on purifie par cristallisation. On obtient le même résultat avec l'acide chlorhydrique, s'il n'est pas trop étendu (S.).

L'emploi des alcalis, d'une lessive de potasse par exemple, n'est guère à recommander, en raison de la facile oxydabilité de ce corps sous l'influence des alcalis.

PROPRIÉTÉS.

L'acide gallique cristallise avec une molécule d'eau en longues aiguilles soyeuses, ou en prismes obliques rhomboïdaux, appartenant au système irrégulier (Brooke); sa densité est de 1,694 à 4 degrés (Schröder); il est inodore, doué d'une saveur astringente, légèrement acidule. Il perd à 120 degrés son eau de cristallisation et fond à 222 degrés en s'altérant. Il est soluble dans

3 parties d'eau bouillante (Braconnot); à la température de 15 degrés, 100 parties en poids d'éther pur, d'alcool à 90 degrés et d'alcool absolu en dissolvent respectivement : 2,56 parties, 38,79 parties et 23,31 parties (Bourgoin).

Chauffé vers 220 degrés, dans un courant de gaz carbonique, l'acide gallique se dédouble en gaz carbonique et pyrogallol :

$$C^{14}H^6O^{10} = C^2O^4 + C^{12}H^6O^6.$$

Lorsqu'on porte brusquement la température à 250 degrés, il donne de l'eau, du gaz carbonique et de l'acide métagallique, $C^{24}H^8O^8$ (Pelouze) :

$$2C^{14}H^6O^{10} = 2H^2O^2 + 2C^2O^4 + C^{24}H^8O^8.$$

Il est très oxydable : sa solution aqueuse absorbe peu à peu l'oxygène de l'air, en noircissant et en dégageant de l'acide carbonique; l'altération est plus rapide sous l'influence des alcalis (Chevreul). Il réduit les sels d'or et d'argent, ainsi que la liqueur cupropotassique. Traité à l'ébullition par une solution de sulfate de cuivre dans la soude caustique, il donne naissance à un *acide oxygallique*, $C^{28}H^{10}O^{24}$ ou $C^{28}H^{12}O^{24}$, qui est tribasique, d'après l'analyse des sels de plomb et de baryum, et à un acide déliquescent, $C^8H^4O^6$, qui se combine à la phénylhydrazine (Böttinger).

Sa solution aqueuse ne précipite ni les alcaloïdes, ni la gélatine, comme le fait le tanin; mais elle précipite l'émétique et produit un précipité bleu dans les sels ferriques, alors qu'elle est sans action sur les sels de protoxyde; le précipité bleu noir se dissout dans un excès de chlorure ferrique, avec une coloration verte (Wackenröder).

Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, l'acide gallique se change en hexaoxyanthraquinon, $C^{28}H^8O^{16}$, qui est l'acide rufigallique de Robiquet.

Le chlore l'attaque énergiquement et le détruit; un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium fournit de l'acide isotrichloroglycérique, $C^6H^3Cl^3O^8$. Avec le brome, employé avec précaution, il y a formation de produits de substitution; mais un excès de réactif, à chaud, engendre du tribromopyrogallol. Le permanganate, en solution acide, donne de l'acide hydrorufigallique, $C^{28}H^{10}O^{16}$.

En le fondant avec la soude caustique, on obtient du pyrogallol et de l'hexaoxydiphényl, $C^{24}H^{10}O^{12}$; avec 10 parties de réactif, le pyrogallol est accompagné d'un peu de phloroglucine (Barth et Schreder).

L'oxychlorure de phosphore donne de l'acide digallique, $C^{28}H^{10}O^{18}$.

Avec l'acide benzoïque, en présence de l'acide sulfurique, on obtient de l'anthragallol ou trioxyanthraquinon, $C^{28}H^8O^{10}$, tandis que l'acide cinnamique, dans les mêmes conditions, engendre l'anhydride de l'acide o-dioxyanthracoumarique, $C^{32}H^{10}O^{12}$.

Chauffé en vase clos avec du carbonate d'ammonium, l'acide gallique se transforme en acide gallocarbonique :

$$C^{14}H^6O^{10} + C^2O^4 = C^{16}H^6O^{14}.$$

Chauffé à 60 degrés avec de la poudre de zinc et de l'ammoniaque, il se transforme intégralement, au bout de quelques heures, d'abord en acide salicylique, puis en acide benzoïque ; on obtient le même résultat en chauffant l'acide gallique ou du tanin avec du zinc et de l'acide sulfurique (Guignet) (1).

En raison de sa nature phénolique, l'acide gallique s'éthérifie et peut se combiner à lui-même sous l'influence de divers réactifs pour engendrer l'acide digallique, l'acide ellagique, etc.

Avec l'acétone monochloré, le gallate sodique fournit un éther, le *gallacétol*, $C^{20}H^{10}O^{12}$:

$$C^{14}H^{5}NaO^{10} + C^{6}H^{5}ClO^{2} = NaCl + C^{20}H^{10}O^{12};$$

en atomes :

$$C^{10}H^{10}O^{6} = CH^{3}.CO.CH^{2}.O.CO.C^{6}H^{2}(OH)^{3}.$$

Ce corps cristallise dans l'eau. Dissous dans l'acide sulfurique concentré, il perd une molécule d'eau et se convertit en trioxyméthylisocoumarine, $C^{20}H^{8}O^{10}$ (Fritsch).

La solution aqueuse d'acide gallique précipite les eaux de chaux et de baryte en vert sale (Brunner et Senhofer); elle est colorée en rouge par le cyanure de potassium ; la coloration, qui disparaît par le repos, se reproduit par l'agitation (Young); enfin, elle est colorée en rouge pourpre par l'iode, en présence des sels neutres ou acides, qui ne produisent par eux-mêmes aucune coloration, comme le sulfate de soude. La quantité de sel neutre nécessaire pour provoquer la réaction est extrêmement faible. Les solutions aqueuses alcooliques de tanin et d'acide pyrogallique jouissent de la même propriété ; la coloration est passagère et disparaît d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, pour faire place à une couleur brun sale (Nasse).

GALLATES.

En s'unissant aux bases, l'acide gallique dégage de la chaleur, mais il se comporte comme un acide monobasique et diphénolique, bien qu'il soit triphénolique ; en s'unissant à la soude diluée, il dégage $13^{Cal},17$ avec le premier équivalent de soude, à la manière d'un acide monobasique ; puis $7^{Cal},25$ avec le deuxième, $6^{Cal},04$ avec le troisième, $2^{Cal},65$ seulement avec le quatrième, et $1^{Cal},01$ avec le cinquième. Il se comporte donc comme le pyrogallol dont il dérive (Berthelot).

Les gallates ont été étudiés par Büchner, Hlasiwetz, Lindow, Liebig. A l'état sec, ils se conservent sans altération ; en solution acide, ils sont stables, mais en présence d'un excès d'alcali, ils absorbent l'oxygène de l'air, et se colorent en brun ou en noir. L'influence d'un excès d'alcali, signalée autrefois par Chevreul, s'explique d'ailleurs aisément : elle est due à la chaleur complémentaire dégagée par la neutralisation ; lorsque toutes les fonctions, acide et phénolique, sont neutralisées, l'oxydation acquiert le maximum de son intensité

(1) D'après la formule atomique de l'acide gallique, généralement admise, on devrait obtenir, comme terme intermédiaire de réduction, l'acide méta ou p-oxybenzoïque.

sous l'influence d'un excès d'alcali, ce dernier dégageant le maximum de chaleur en neutralisant le produit d'oxydation.

On connaît des sels acides et quelques sous-sels.

Le *sel d'ammonium*, $C^{14}H^{5}(AzH^{4})O^{10} + H^{2}O^{2}$, a été préparé par Büchner en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans de l'acide gallique dissous dans l'alcool absolu ; lorsque la solution est à peu près saturée, il se fait un dépôt qu'on lave à l'alcool, avant de le faire cristalliser dans l'eau bouillante. Il est en fines aiguilles, ne perdant pas de leur poids à 100 degrés. Il peut exister à l'état anhydre (Liebig).

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^{5}KO^{10} + C^{14}H^{6}O^{10} + H^{2}O^{2}$, ne s'obtient pur qu'autant qu'on opère sur des solutions alcooliques et qu'on évite un excès de potasse.

Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution alcoolique de potasse dans une solution alcoolique d'acide libre, il se fait aussitôt un précipité blanc, qui se redissout d'abord ; on continue d'ajouter lentement la liqueur alcaline, jusqu'à ce qu'il se produise une teinte verdâtre, qui ne disparaît pas par l'agitation. Le sel est formé d'une poudre cristalline, aiguillée, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu, acide au papier de tournesol.

Le *sel de soude*, $C^{14}H^{5}NaO^{10} + 3\,H^{2}O^{2}$, se prépare comme le précédent. Il est en petites aiguilles hydratées, qui deviennent anhydres à 100 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{5}BaO^{10} + 3\,Aq$, se forme dans les circonstances suivantes : on ajoute du carbonate de baryum dans une solution concentrée et bouillante d'acide gallique, tant qu'il se produit une effervescence ; on ajoute alors de l'eau, on jette sur un filtre et on concentre à chaud la liqueur filtrée. Il se dépose des croûtes cristallines, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, ne perdant rien de leur poids à 100 degrés.

Le même sel se précipite en mélangeant du chlorure de baryum avec de l'acide gallique, en présence d'un excès d'ammoniaque. Une solution de gallate acide de sodium ne précipite ni par le chlorure, ni par l'acétate de baryum.

Le *sel basique*, $C^{14}H^{2}Ba^{4}O^{10} + 5\,H^{2}O^{2}$, a été obtenu par Hlasiwetz en saturant le sel précédent par l'eau de baryte.

Le *sel de strontium*, $C^{14}H^{5}SrO^{10} + 2\,H^{2}O^{2}$, préparé au moyen du carbonate de strontium, est en petites aiguilles peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{5}CaO^{10} + 3\,Aq$, est en petites aiguilles, qu'on se procure comme le précédent. Il est très acide, peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il ne perd rien de son poids à 100 degrés.

Le *sel de magnésie*, $C^{14}H^{4}Mg^{2}O^{10} + 2\,H^{2}O^{2}$, s'obtient en faisant bouillir l'acétate de magnésium avec un excès d'acide gallique ; on évapore presque à siccité, on reprend par l'alcool pour enlever l'acide libre. Il est sous forme d'une poudre blanche, légère, fort peu soluble.

Les *sous-sels*, obtenus par saturation avec le carbonate de magnésium, sont blancs, cristallins, peu solubles. Lorsqu'un liquide contient de l'acide gallique libre, on peut enlever ce dernier entièrement par un excès de carbonate de magnésie.

Le *sel d'aluminium*, $3(C^{14}H^{2}O^{5}).4\,Al^{2} + 4\,H^{2}O^{2}$, est un précipité floconneux qui exige 100 parties d'eau pour se dissoudre à 20 degrés, 2,02 à 40 degrés, 1,43 à 80 degrés, 0,87 à 100 degrés (Lidow).

Lorsqu'on traite à l'ébullition une solution d'acide gallique par de l'hydrate d'alumine récemment précipité, il ne reste plus d'acide libre dans la liqueur filtrée. Une solution d'alun ne précipite l'acide gallique ni à chaud, ni à froid ; mais, par l'addition d'une solution d'acétate sodique, il se fait à chaud un précipité de gallate basique d'alumine.

Le *sel basique de zinc*, $C^{14}H^{2}Zn^{4}O^{10} + H^{2}O^{2}$, se dépose sous forme d'un volumineux précipité blanc lorsqu'on ajoute l'acétate dans une solution d'acétate de zinc en excès. Les gallates alcalins précipitent également les sels de zinc solubles ; ces sels sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de nickel* est un corps vert, fort peu soluble, qu'on obtient en saturant l'acide gallique par du carbonate ou de l'hydrate de nickel ; sa composition varie avec le mode de préparation. On enlève entièrement l'acide gallique d'un liquide en le traitant à chaud par l'hydrate de nickel.

Le *sel de cobalt*, $C^{14}H^{4}Co^{2}O^{10} + 3\,H^{2}O^{2}$ (à 100 degrés), se dépose sous forme d'une poudre cramoisie lorsqu'on fait bouillir une solution d'acétate de cobalt avec un excès d'acide libre, et qu'on soumet le tout à l'évaporation. Avec l'hydrate de cobalt, on obtient des sous-sels de composition variable.

Les *sels ferriques* colorent la solution gallique en bleu foncé : à chaud, elle se décolore en dégageant de l'acide carbonique, le persel étant ramené à l'état de protosel.

En faisant dissoudre séparément dans l'alcool de l'acide gallique et du sulfate ferrique desséché, et en chauffant les deux solutions mélangées à 60-70 degrés, la liqueur se colore en bleu et il se dépose du sulfate ferreux, insoluble dans l'alcool ; ce dépôt est accompagné de gouttelettes résinoïdes, qui se concrètent par le refroidissement (Persoz).

Le *sel de manganèse*, $C^{14}H^{4}Mn^{2}O^{10} + n\,Aq$, est une poudre blanche, ténue, cristalline, qui se produit lorsqu'on chauffe ensemble des solutions concentrées d'acétate de manganèse et d'acide libre ; ce sel, qui est peu stable, brunit rapidement à la dessiccation.

Le *sel de chrome* ne paraît pas exister. En effet, on n'obtient aucune réaction lorsqu'on chauffe une solution d'alun de chrome ou de sulfate de chrome avec un gallate alcalin ; même insuccès en traitant par l'hydrate de chrome une solution bouillante d'acide gallique.

Le *sous-sel d'étain*, $C^{14}H^{2}Sn^{4}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, cristallin, qui se produit lorsqu'on additionne d'acide gallique une solution de protochlorure d'étain, neutralisée au préalable par l'ammoniaque.

Le *sous-sel de bismuth*, $C^{14}H^{5}BiO^{10} + BiH^{2}O^{4}$, en atomes :

$$C^{7}H^{7}O^{7}Bi = C^{6}H^{2}\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ COC^{2}O.Bi^{2}\begin{cases} OH \\ OH, \end{cases} \end{cases}$$

est le *dermatol* de B. Fischer, corps analogue au salicylate basique de bismuth.

On le prépare en dissolvant 200 parties de sous-nitrate de bismuth dans l'acide nitrique, ajoutant 500 centimètres cubes d'un soluté saturé de nitrate de potasse, neutralisant avec le sous-nitrate et acidulant avec 100 centimètres cubes d'acide acétique; on verse dans ce soluté 125 parties d'acide gallique dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, on ajoute une quantité suffisante d'acide acétique, puis quinze à vingt volumes d'eau, de manière qu'il ne se produise tout d'abord aucun précipité. Après quelques minutes, la liqueur se trouble et laisse déposer des cristaux, qu'on lave à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, avant de les dessécher dans un air sec.

Ce sel, ainsi préparé, est en petits cristaux jaune citron, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides minéraux, perdant 9 pour 100 d'eau à la dessiccation (Causse).

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^{4}Pb^{2}O^{10} + Aq$ (à 100 degrés), se prépare en ajoutant de l'acétate de plomb à une solution d'acide gallique chaude et maintenue en excès. C'est un précipité blanc, qui devient cristallin au sein du liquide et qui devient anhydre vers 150 degrés.

Lorsqu'on mélange une solution d'acide gallique avec un excès d'acétate de plomb et qu'on chauffe le tout, la liqueur filtrée ne contient plus trace d'acide gallique (Liebig).

Le *sous-sel plombique*, $C^{14}H^{2}Pb^{4}O^{10}$, s'obtient avec l'acide libre et une solution bouillante et en excès d'acétate neutre de plomb. Il se fait un précipité blanc, floconneux, que l'ébullition transforme en un sel basique, jaune, cristallin (Strecker).

Acide triacétylgallique.

Équiv... $C^{26}H^{12}O^{16} = C^{14}(\underline{C^{4}H^{4}O^{4}})^{3}O^{4}$.
Atom... $C^{13}H^{12}O^{8} = (C^{2}H^{3}O)^{3}.C^{6}H^{2}.CO^{2}H$.

Préparé par Schiff et par Nachbaur en faisant bouillir pendant plusieurs heures de l'acide gallique avec du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique.

Il se dépose dans l'alcool en petits cristaux qui fondent à 170 degrés, en se décomposant (N.). Il est à peine soluble dans l'eau froide, fort peu dans l'eau bouillante, davantage dans l'alcool et dans l'éther; la solution alcoolique n'est pas colorée par le chlorure ferrique et donne un précipité avec l'acétate de plomb alcoolique.

D'après Böttinger, lorsqu'on fait digérer l'acide gallique cristallisé et hydraté avec de l'anhydride acétique, on obtient un dérivé triacétylé qui cristallise dans l'eau en longs prismes fusibles à 165-166 degrés, et dont la solution alcoolique n'est pas précipitée par l'acétate de plomb. Avec l'acide anhydre, le dérivé obtenu est en cristaux fusibles à 151 degrés.

Dissous dans l'acide acétique, l'acide triacétyl-gallique donne, avec une solution acétique d'oxyde de bismuth, un précipité blanc de triacétygallate de bismuth, auquel Causse attribue la formule atomique suivante :

$$C^{6}H^{2}\begin{cases} O.C^{2}H^{3}O \\ O.C^{2}H^{3}O \\ O.C^{2}H^{3}O \\ CO^{2}.Bi(OH)^{2}. \end{cases}$$

Le même sel s'obtient plus facilement à l'état anhydre, en portant du sous-gallate de bismuth dissous dans son poids d'anhydride acétique. Après le refroidissement, le sel se sépare sous forme de cristaux incolores.

L'*acide bromacétylgallique :*

$$C^{18}H^7BrO^{12} = C^{14}(\underline{H^2O^2})(\underline{C^4H^3BrO^4})O^4,$$

en atomes :

$$C^9H^7BrO^6 = (OH)^2.C^6H^2(C^2H^2BrO^2).CO^2H,$$

a été préparé par Priwoznik au moyen de l'acide gallique et du bromure de bromacétyle.

Poudre amorphe, résineuse, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante.

Acide tribenzoylgallique.

Équiv... $C^{56}H^{18}O^{16} = C^{14}(\underline{C^{14}H^6O^4})^3O^4.$
Atom... $C^{28}H^{18}O^8 = (C^7H^5O^2)^3.C^6H^2.CO^2H.$

Obtenu par Schiff en faisant bouillir du chlorure de benzoyle avec de l'acétate gallique.

Corps résineux, qui se ramollit vers 85 degrés, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, davantage dans la benzine.

Acide bromogallique.

Équiv... $C^{14}H^5BrO^{10}.$
Atom... $C^7H^5BrO^5 = (OH^3)^3.CHBr.CO^2H.$

On l'obtient en attaquant l'acide gallique par son poids de brome ; on reprend la masse par 5 à 6 parties d'eau bouillante, on filtre et on concentre sous la cloche sulfurique (Grimaux). Il est préférable de dissoudre le brome dans quatre à cinq fois son poids de chloroforme et de verser peu à peu le soluté sur un léger excès d'acide gallique ; il ne se produit que l'acide monobromé, contenant un peu d'acide gallique, qu'on sépare aisément par cristallisation fractionnée, en raison de son peu de solubilité (Biétrix).

Il se dépose à l'évaporation spontanée en petites tables jaunes, hexagonales, brillantes et transparentes ; une solution concentrée et bouillante l'abandonne en fines aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Sa solution aqueuse étendue l'abandonne par concentration en petites tables hexagonales, brillantes, légèrement colorées, devenant opaques à 200 degrés dans le vide, par suite d'une perte d'eau de cristallisation, correspondant à trois molécules (B.).

Chauffé au-dessus de 200 degrés, il fond et dégage de l'acide bromhydrique et laisse finalement un dépôt de charbon (Grimaux). Il s'oxyde aisément à l'air en présence des alcalis. Sa solution est colorée en bleu violet par le chlorure ferrique ; en rouge puis en brun par l'ammoniaque (Hlasiwetz).

L'acide monobromogallique est monobasique et triphénolique, comme son générateur. On obtient ses sels au moyen des acétates métalliques ; ils sont très altérables et se décomposent facilement au contact de l'air ou de l'eau. En opérant en présence de l'alcool, qui ne les dissout pas, et en les essorant rapidement, on peut les préparer à l'état de pureté.

Le *sel d'ammonium*, $C^{14}H^4Br(AzH^4)O^{10}$, se dépose sous forme d'un précipité blanc, lorsqu'on mélange des solutions alcooliques d'acide libre et d'acétate d'ammonium.

Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il ne fond pas sans décomposition.

Avec l'eau de baryte, sa solution aqueuse prend une coloration jaune orange, passant ensuite au vert.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^4BrPbO^{10}$, est un précipité d'abord blanc, puis vert et finalement gris sale ; il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est très altérable et ne fond pas sans décomposition (B.).

Acide triacétylmonobromogallique.

Équiv... $3\,C^4H^2O^2(C^{14}H^5BrO^{10})$.
Atom... $C^6HBr(O.C^2H^3O)^3.CO^2H$.

On chauffe au réfrigérant ascendant 20 parties d'acide monobromogallique et 30 parties de chlorure d'acétyle, jusqu'à dissolution complète. Il reste au fond du ballon une masse visqueuse, jaune brun, devenant dure après un lavage prolongé dans l'eau.

Il est incristallisable, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond sans altération à 95-96 degrés (Biétrix).

Acide dibromogallique.

Équiv... $C^{14}H^4Br^2O^{10} + H^2O^2$.
Atom... $C^7H^4Br^2O^5 + H^2O = (OH)^3.C^6Br^2.CO^2H + H^2O$.

Les dernières eaux mères de la préparation de l'acide monobromé laissent déposer des lamelles incolores et brillantes d'acide dibromé ; il est préférable de triturer l'acide gallique avec un excès de brome (Grimaux).

Il cristallise en lamelles ou en longues aiguilles incolores, brillantes et fragiles. Il retient une molécule d'eau, qu'il ne perd qu'au-dessus de 120 degrés ; de 120 à 140 degrés, il devient opaque, se colore, fond et se décompose ; au-dessus de 200 degrés, il dégage de l'acide bromhydrique et laisse un résidu charbonneux. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau

bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se colore rapidement à l'air, en présence des alcalis. Additionné d'eau de chaux ou d'eau de baryte, il prend une teinte rose, puis verte : la solution se fonce rapidement à l'air et devient d'un beau rouge. Versée dans de l'eau de baryte, la solution éthérée développe une coloration bleu indigo, qui passe au rouge par une affusion d'eau; en solution étendue, il donne avec les alcalis et l'ammoniaque une coloration rose; en solution concentrée, une teinte jaune; avec le chloroforme ferrique, on observe une coloration bleu noir (G.). L'oxyde d'argent humide le décompose en gaz carbonique, acide bromhydrique et pyrogalloll (Priwoznik).

Le *dibromogallate de méthyle*, $C^2H^2(C^{14}H^4Br^2O^{10})$, se prépare en triturant dans un mortier le gallate de méthyle avec deux fois son poids de brome; on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'eau bouillante.

Il est en aiguilles fines, soyeuses, transparentes, devenant opaques à l'air, par suite du départ d'une molécule d'eau de cristallisation. Il fond à 139 degrés sans altération. Il est peu soluble dans l'eau, le chloroforme et la benzine, soluble dans l'alcool et dans l'éther (Biétrix).

Le *dibromogallate d'éthyle*, $C^4H^4(C^{14}H^4Br^2O^{10})$, qui se prépare comme le précédent, est en fines aiguilles, très légères, transparentes, devenant opaques sous la cloche sulfurique en perdant une molécule d'eau; il fond à 137 degrés sans éprouver d'altération. Il est à peine soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il se comporte comme l'acide dibromé vis-à-vis des carbonates alcalins, de l'ammoniaque et du perchlorure de fer ; il précipite en blanc jaunâtre par le sous-acétate de plomb (B.).

Acide triacétyldibromogallique.

Équiv... $3C^4H^2O^2(C^{14}H^4Br^2O^{10})$.
Atom... $C^6Br^2(O.C^2H^3O)^3CO^2H$.

On fait bouillir pendant une heure l'acide dibromogallique avec un grand excès de chlorure d'acétyle. Il se forme un dépôt brun, insoluble dans l'eau froide, visqueux; après un lavage et un contact avec l'eau de vingt-quatre heures, il devient blanc et amorphe; on ne l'a pas obtenu à l'état cristallisé, bien qu'il soit soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 94-95 degrés.

Ses solutés se colorent en rose avec l'eau de chaux et l'eau de baryte (Biétrix).

Acide tribenzoyldibromogallique.

Équiv... $3C^{14}H^4O^2(C^{14}H^4Br^2O^{10})$.
Atom... $C^6Br^2(O.C^7.H^5O)^3.C^2O^2H$.

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques heures l'acide dibromé avec un excès de chlorure de benzoyle, au réfrigérant ascendant, on obtient un corps visqueux, incristallisable, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; on le purifie en le dissolvant dans ce dernier et en le précipitant par l'eau.

Il est alors sous forme d'une poudre blanche, fusible à 95-96 degrés, insoluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Ses solutés sont colorés en vert par le chlorure ferrique (B.).

Acide α-digallique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{18} = C^{14}H^{4}O^{8}(C^{14}H^{6}O^{10})$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{9} = (OH)^{3}.C^{6}H^{2}.CO^{2}.C^{6}H^{2}(OH)^{2}.CO^{2}H$.

Suivant Hugo Schiff, lorsqu'on attaque l'acide gallique desséché à 100 degrés par l'oxychlorure de phosphore, il se dégage de l'acide chlorhydrique et on peut isoler du produit de la réaction une substance jaune, amorphe, qui présente tous les caractères du tanin de la noix de galle. On arrive au même résultat en chauffant avec de l'acide arsénique des dissolutions aqueuses ou alcooliques d'acide gallique.

D'après Freda, lorsqu'on fait bouillir une solution gallique avec de l'acide arsénique et qu'on précipite exactement le métal par l'hydrogène sulfuré, on obtient un soluté qui ne présente plus les caractères du tanin : il ne précipite ni par la gélatine, ni par les sels de quinine ou de cinchonine, et ne contient que de l'acide gallique régénéré. Au contraire, tant qu'il contient de l'arsenic, il présente la réaction du tanin : il précipite la gélatine et les sels de quinine.

Acide β-digallique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{18} + 2H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{9} + 2H^{2}O = C^{14}H^{5}.O^{4}(OH^{2})^{5} + 2H^{2}O$.

D'après Böttinger, on obtient un acide digallique, isomère avec le tanin, lorsqu'on ajoute à 5 parties d'éther gallique 20 parties d'acide sulfurique pur, puis 4 parties d'acide pyruvique. En chauffant le tout au bain-marie, il se dégage du gaz carbonique et le mélange se colore en rouge brun. Dès qu'une prise d'essai donne avec l'eau un soluté trouble, ce qui arrive après une demi-heure de chauffe environ, on verse la masse dans l'eau, on filtre et on épuise par l'acétate d'éthyle. A l'évaporation, il reste une masse rougeâtre, amorphe, hygroscopique, soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, l'acide et l'anhydride acétique, insoluble dans le chloroforme, fondant vers 100 degrés, en se décomposant.

La solution aqueuse donne avec l'acétate de plomb un précipité gris jaunâtre, amorphe, soluble dans l'acide acétique ; elle ne précipite pas le nitrate d'argent, mais réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Elle donne avec le chlorure ferrique une coloration bleue, puis un précipité bleu noir ; la coloration passe au vert en présence d'un excès de réactif.

A 200 degrés, l'acide chlorhydrique concentré détermine la formation d'eau, de gaz carbonique et de matières résineuses brunes.

Bref, ce dérivé possède la plupart des propriétés du tanin ; toutefois, l'acide sulfurique dilué ne le convertit pas en acide gallique.

ACIDE GALLOTANNIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{18} = C^{14}[C^{14}(\underline{H^2O^2})^3O^4](\underline{H^2O^2})^2O^4$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^9$.

SYN. — *Tanin.* — *Acide digallique* (?).

A l'acide gallique se rattache le tanin ou acide gallotannique, corps signalé au dix-huitième siècle par Lewis, étudié par Pelouze, Löve, Hugo Schiff, Strecker, etc.

On le rencontre dans le sumac, l'écorce de chêne et surtout dans la noix de galle, excroissance du *Quercus infectoria*, développée par la piqûre d'un hyménoptère, le *Cynips gallæ tinctoriæ*.

Pour le préparer, on pulvérise la noix de galle, et on la traite dans un petit appareil à déplacement avec de l'éther ordinaire, ou mieux un mélange de 1 partie d'éther avec 4 parties d'alcool. Après douze heures de contact, on laisse écouler dans la carafe le liquide qui se partage en deux couches, parfois en trois. On décante l'inférieure, d'un brun jaunâtre, qui constitue une solution aqueuse très concentrée de tanin, retenant un peu d'alcool et d'éther; on la lave à l'éther et on l'évapore rapidement dans une étuve sur des assiettes, ou mieux dans le vide (Pelouze).

Dans l'industrie, on opère en vase clos pour éviter la déperdition d'éther. On fabrique également des tanins dits à l'*eau* ou à l'*alcool*, mais ce sont alors des extraits de noix de galle plus ou moins purs.



FIG. 334.

Le tanin est une masse jaunâtre, amorphe, légère, boursouflée, optiquement inactive. Il est inodore, très astringent, très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, à peine dans l'éther; il est insoluble dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

La solution aqueuse est précipitée par le sel marin, l'acétate de potassium, les acides minéraux concentrés; elle donne avec le chlorure ferrique une coloration brune, puis un précipité; lorsqu'elle est concentrée, le sulfate de fer y provoque un précipité blanc, gélatineux, qui bleuit à l'air.

Il fond vers 210 degrés; il se décompose ensuite en se dégageant de l'acide carbonique, du pyrogallol, et en laissant un résidu humoïde contenant de l'acide métagallique, $C^{24}H^8O^8$.

C'est un corps très oxydable, surtout en présence des alcalis: il absorbe l'oxygène de l'air, se colore, dégage de l'acide carbonique, avec production d'acide gallique. Il est oxydé par l'iode en présence de l'eau, réduit les sels d'or et d'argent, la liqueur cupro-potassique, etc. Bouilli avec l'acide sulfurique étendu, il s'hydrate et se convertit en acide gallique; même transformation

sous l'influence de l'humidité et de certains ferments, susceptibles de déterminer la *fermentation gallique*.

Le tanin précipite la solution d'amidon et d'albumine, il coagule le sang et donne avec la gélatine un précipité floconneux, soluble à chaud dans un excès de réactif ; il est absorbé par les peaux fraîches pour former des combinaisons imputrescibles, propriété sur laquelle repose le *tannage des peaux*.

Le dédoublement du tanin de la noix de galle engendre souvent, avec l'acide gallique, de la glucose (Strecker), ce qui avait conduit quelques chimistes à considérer le tanin comme un glucoside ; mais ce fait semble tenir à la présence dans les matières premières de certains glucosides, plus ou moins analogues au tanin. Ce dernier, se dédoublant nettement en acide gallique par hydratation, doit être considéré comme un anhydride gallique jouant le rôle d'un acide monobasique et d'un phénol, probablement un phénol pentatomique, si l'on admet qu'il résulte de la combinaison de deux molécules galliques, l'une remplissant le rôle d'acide monobasique, l'autre le rôle d'un phénol triatomique. On pourrait alors représenter le tanin par un schéma atomique, analogue au suivant :

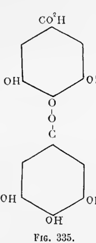


Fig. 335.

De fait, l'anhydride acétique en excès transforme le tanin en un dérivé pentacétique :

$$C^{28}(H^2O^2)^5O^8 + 5C^4H^4O^4 = 5H^2O^2 + C^{28}(\underline{C^4H^4O^4})^5O^8 ;$$

ou, si l'on veut :

$$C^{28}(C^4H^4O^4)^5O^8 = C^{14}[C^{14}(C^4H^4O^4)^3O^4](C^4H^4O^4)^2(O^4).$$

SELS.

La solution de tanin rougit le tournesol et donne des sels avec la plupart des bases. Ces sels sont incristallisables et promptement altérables à l'air. A cet ordre de composés appartiennent les précipités obtenus avec l'acétate de plomb,

l'émétique, les sels d'alcaloïdes, le sulfate ferrique ou plutôt ferroso-ferrique, dernier réactif qui donne un précipité d'un noir bleuâtre constituant l'*encre ordinaire*.

Les tannates ont été étudiés par Büchner, Muller, Pelouze, Schiff, Strecker, Liebig, Gerland, etc.

Le *sel d'ammonium*, $C^{28}H^{9}(AzH^{4})O^{18}$, se produit lorsqu'on ajoute peu à peu du carbonate d'ammoniaque dans une solution d'acide gallotannique : il se fait un précipité blanc, qui reste terreux après la dessiccation dans le vide.

En faisant passer à refus du gaz ammoniac dans une solution alcoolique de tanin, il se dépose des flocons blancs, fort solubles dans l'eau, prenant un aspect résinoïde à la dessiccation. Si l'alcool est aqueux, le même produit se dépose en gouttelettes oléagineuses.

Le *sel de potassium*, $C^{28}H^{9}KO^{18}$ (à 100 degrés), se prépare en mélangeant des solutions alcooliques de potasse et d'acide libre. Il se précipite des flocons blancs, d'aspect cristallin, devenant terreux à la dessiccation.

Un autre sel blanc, pulvérulent, moins soluble, se précipite lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution moyennement concentrée d'acide libre dans un soluté de carbonate de potassium.

Le *sel sodique*, $C^{28}H^{9}NaO^{18}$ (à 100 degrés), se prépare comme le précédent. A l'état sec, il constitue une masse légère, jaunâtre, que l'eau transforme en un produit gommeux, aisément soluble dans une plus grande quantité d'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{9}BaO^{18}$ (à 100 degrés), se prépare en versant du chlorure de baryum dans une solution de gallotannate de sodium. Il est alors en flocons blancs, légers, à peine solubles dans l'eau froide, notablement dans l'eau bouillante (Büchner).

On obtient un sel différent lorsqu'on introduit du carbonate de baryum, récemment précipité, dans une solution bouillante d'acide libre, tant qu'il se manifeste une effervescence. La liqueur concentrée est-elle additionnée d'alcool absolu, il se fait un précipité blanc, abondant, pulvérulent, correspondant sensiblement à la formule $C^{28}H^{8}Ba^{2}O^{18}$.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^{9}CaO^{18}$, s'obtient sous forme d'un précipité blanc, lorsqu'on mélange ensemble des solutions assez concentrées de chlorure de calcium et de sel ammoniacal ; ce sel est soluble dans l'eau pure.

En ajoutant à une solution d'acide gallotannique un excès d'hydrate de chaux, il se fait un *sous-sel* à peine soluble, et le liquide ne retient plus que des traces de tanin.

Le *sel de magnésium*, obtenu avec l'hydrate ou le carbonate de magnésium, est un sous-sel fort peu soluble. En présence d'un excès de magnésie, la liqueur ne retient que des traces d'acide.

Le *sel de zinc*, préparé avec le sulfate de zinc, est un précipité blanc, peu soluble.

Le *sel ferreux* est un précipité blanc, gélatineux, qu'on obtient par le mélange de solutions concentrées de sulfate ferreux et d'acide libre ; il ne se forme pas dans des liqueurs étendues. En abandonnant le mélange à l'air, il se fait peu à peu un précipité noir bleuâtre, par suite de la peroxydation du sel ferreux ; aussi ce précipité se produit-il avec un sel ferrique.

Cette dernière réaction, qui est fort sensible, permet de découvrir les moindres traces de tanin. Toutefois, en présence d'un excès de sel ferrique, dans lequel on fait tomber par exemple le tanin goutte à goutte, il ne se produit ni précipité, ni coloration, le sel étant ramené par réduction à l'état de protosel; même réduction lorsqu'on fait bouillir le précipité noir en présence d'un excès de tanin : il se dégage de l'acide carbonique et le mélange se décolore.

Le *sel d'antimoine* est un précipité blanc, gélatineux, très peu soluble, qu'on prépare au moyen de l'émétique et de l'acide libre. Ce précipité présente une composition analogue à celle du sel ferrique (Pelouze).

Le *sel d'étain*, obtenu avec le chlorure stanneux et un sel alcalin, ou même l'acide libre, est en flocons blancs, volumineux ; la précipitation est complète en présence d'un excès de sel d'étain.

Le *sel de plomb* est variable suivant le mode de préparation.

Le composé $3Pb^2C^{28}H^8O^{10}.2C^{28}H^9PbO^{18} + 2H^2O^2$ s'obtient avec l'acétate de plomb et le tanin en excès (Pelouze).

Le sel $2Pb^2.C^{28}H^8O^{10} + 2PbHO^2$ se forme en présence d'un excès d'acétate de plomb (Strecker).

Le sel $3Pb^2(C^{28}H^7O^{18})^2 + 4PbHO^2$ se précipite lorsqu'on fait bouillir une solution d'acétate de plomb en excès avec une solution diluée de tanin (Strecker, Liebig).

Le *sel de cuivre*, $C^{28}H^4Cu^6O^{18}$, se prépare avec l'acétate de cuivre et le tanin (Fleck, Wolff). D'après Pavesi et Rotondi, en présence du carbonate d'ammonium, on obtient un sel double ayant pour formule :

$$C^{28}H^4Cu^4(AzH^4)^2O^{18} + H^2O^2.$$

Le *sel d'argent* s'obtient sous forme d'un précipité abondant, rouge brun, en versant goutte à goutte du nitrate d'argent dans un soluté de tanin ; en versant au contraire ce dernier dans le nitrate, il se fait un précipité noir, contenant de l'argent métallique.

III

ACIDE OXYHYDROQUINONCARBONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^6O^{10} = C^{14}(\underline{H^2O^2})^3O^4$.
Atom... $C^7H^6O^5 = (OH)^3.C^6H^2.CO^2H$.

Le *dérivé triméthylé*, $C^{14}(\underline{C^2H^4O^2})^3O^4$, en atomes :

$$C^{10}H^{12}O^5 = (CH^3O)^3.C^6H^2.CO^2H,$$

a été obtenu par Will en oxydant au moyen du permanganate de potassium la triméthylesculétine.

L'*acide triéthylique*, $C^{14}(C^4H^6O^2)^3O^4$, en atomes :

$$C^{13}H^{18}O^{10} = (C^2H^5O)^3.C^6H^2.CO^2H,$$

se prépare au moyen de l'acide α ou β-triéthylesculétique, qu'on oxyde en le chauffant vers 60 degrés avec du permanganate dissous dans la soude diluée.

Il cristallise dans l'alcool faible en fines aiguilles, fusibles à 134 degrés ; chauffé au rouge avec de la chaux, il perd de l'acide carbonique et se convertit en triéthyloxyhydroquinon.

IV

ACIDE PHLOROGLUCINCARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{6}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{14}(H^{2}O^{2})^{3}O^{4} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{7}H^{6}O^{5} + H^{2}O \quad = C^{6}(CO^{2}H.OH.H.OH.H.OH)$.

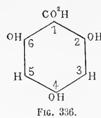


Fig. 336.

Il a été obtenu, d'après la méthode de Brunner et Senhofer, par Will et Albrecht, en chauffant 1 partie de phloroglucine, à 130 degrés et en tubes scellés, avec 4 parties de bicarbonate de potassium et autant d'eau.

On traite par l'acide chlorhydrique le produit de la réaction et on épuise par l'éther. La solution éthérée est agitée avec une solution de bicarbonate sodique, qui enlève seulement l'acide ; ce dernier, remis en liberté, est de nouveau repris par l'éther et purifié par cristallisation.

L'acide libre est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, insoluble dans la benzine. Il cristallise avec une molécule d'eau, qui se dégage vivement à 100 degrés, avec un peu d'acide carbonique; l'eau bouillante, d'ailleurs, le décompose brusquement en gaz carbonique et phloroglucine.

La solution aqueuse et alcaline se colore en brun au contact de l'air. Le chlorure ferrique y provoque une coloration bleue, qui devient bientôt brune.

Les *sels alcalino-terreux* sont solubles. Leurs solutions aqueuses se décomposent lorsqu'on les évapore à chaud.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités blancs.

Le dérivé *triméthylé* est l'acide asaronique.

ACIDE ASARONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{10} = C^{14}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})^{3}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{5} \ = (CH^{3})O^{3}.C^{6}H^{2}.CO^{2}H$.

L'asarone, $C^{24}H^{16}O^{6}$, est un principe cristallisable qu'on obtient en distillant avec de l'eau les rhizomes de l'*Asarum europœum*.

Lorsqu'on ajoute, dans sa solution bouillante au dixième, goutte à goutte, une solution contenant 40 grammes de permanganate pour 750 centimètres cubes d'eau, il se forme de l'acide asarique et l'aldéhyde correspondant. On agite avec de l'éther la solution filtrée, on évapore le soluté aqueux et on fait bouillir le résidu avec de l'alcool à 95 degrés; le sel qui cristallise par le refroidissement est décomposé par l'acide chlorhydrique.

L'acide asarique se dépose en aiguilles fusibles à 144 degrés, bouillant vers 300 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, la benzine et la ligroïne.

A chaud, l'acide iodhydrique en sépare de l'éther méthyliodhydrique. Chauffé vers 150 degrés avec de l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,16, il se scinde en éther méthylchlorhydrique, gaz carbonique et un corps complémentaire, qui paraît avoir pour formule $C^{24}H^8O^8$. Enfin, avec la chaux, au rouge, il y a séparation d'acide carbonique et production d'un éther triméthylé, $C^{12}(C^2H^4O^2)^3$, qui bout à 245-247 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{14}H^6O^{10}$.

Albrech et Will. — Sur quelques dérivés du pyrogallol : acide pyrogallo-carbonique. *Soc. chim.*, XLIV, 224.
Avequin. — Acide galliquc dans les graines du Mango. *Ann. chim. et phys.*, XLVII, 20.
Baeyer. — Dérivé formique de l'acide gallique. *Soc. chim.*, XIX, 266.
Baher et Bolley. — Formation de l'acide gallique au moyen du tanin du sumac. *Soc. chim.*, X, 76.
Berthelot. — Chaleur de combinaison de l'acide gallique. *Soc. chim.* [3], XLV, 69.
Biétrix. — Dérivés de l'acide dibromogallique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 115 et de l'acide monobromé. *Ibid.*, 241.
Böttinger. — Recherches sur l'acide gallique. *Soc. chim.* [3], IV, 587; V, 629, 915; VII-VIII, 25.
— Acide digallique. *Soc. chim.*, XLIV, 214.
Bourgoin. — Solubilité de quelques acides dans l'alcool et dans l'éther. *Soc. chim.*, XXIX, 242.
Boutlerow et Rizza. — Recherches sur l'asaronc : acide asaronique. *Soc. chim.*, XLIII, 114.
Braconnot. — Recherches sur le tanin. *Ann. chim. et phys.*, L, 376.
Brunner et Senhofer. — Introduction directe du groupe carboxyle dans les phénols et les acides aromatiques. *Soc. chim.*, XXXV, 189.
Büchner. — Acide tannique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LIII, 175, 349.
Causse. — Sur le sous-gallate de bismuth (dermatol). *Soc. chim.* [3], IX-X, 704.
Etti. — Sur l'acide tannique de l'écorce de chêne. *Soc. chim.*, XXXV, 619.
Freda. — Sur un prétendu acide digallique. *Soc. chim.*, XXXIV, 538.
Fritsch. — Synthèse dans la série de l'isocoumarine. *Soc. chim.* [3], IX-X, 909.
Grimaux. — Dérivés bromés de l'acide gallique. *Soc. chim.*, VII, 479.
Guignet. — Transformation de l'acide gallique en acides salicylique et benzoïque.
Hlasiwetz. — Dérivés bromés de l'acide gallique. *Soc. chim.*, IX, 501.
Kawalier. — Acide gallique dans l'uva-ursi. *Journ. phys. et chim.* [3], XXIII, 477.
Kostanecki. — Introduction du groupe carboxyle dans les phénols : acide pyrogallol-carbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 414.
Landerer. — Élimination de l'acide gallique par les urines. *Rép. de chim. appl.*, V, 133 (1863).
Lautmann. — Synthèse de l'acide gallique. *Rép. de chim. pure*, IV, 190 (1862).
Liebig. — Sur le tanin et l'acide gallique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, X, 172.
Lœwe. — Transformation de l'acide gallique en tanin. *Soc. chim.*, IX, 388.
Matsmoto. — Acide gallique dérivé de l'acide bromovératrique. *Soc. chim.*, XXX, 378.

Mittenzwei. — Dosage volumétrique du tanin et de l'acide gallique. *Soc. chim.*, III, 131.
Mulder. — Recherches sur le tanin. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXI, 124.
Nachbaur. — Acide triméthylgallique. *Jahresb.*, 312 (1857).
Nasse. — Nouvelle réaction du tanin et de l'acide gallique. *Soc. chim.*, XLIV, 490.
Pelletier. — Recherches sur le tanin. *Ann. chim.*, LXXXVII, 103.
Pelouze. — Mémoires sur le tanin. *Ann. chim. et phys.*, LIV, 337. — *Journ. phys. et chim.*, XX, 356.
Priwoznik. — Recherches sur l'acide bromogallique. *Soc. chim.*, XIV, 408.
Procter. — Sur une réaction de l'acide gallique. *Soc. chim.*, XXII, 200.
Prud'homme. — Dosage du tanin, de l'acide gallique et de l'acide pyrogallique. *Soc. chim.*, XXI, 169.
Robiquet. — Préparation de l'acide gallique. *Ann. chim. et phys.*, XIV, 385; XXIII, 241.
Sacc. — Sur la formation de l'acide gallique. *Soc. chim.*, XVI, 141.
Schieler. — Dérivés de l'acide gallique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 804.
Schiff (Hugo). — Constitution du tanin et de ses dérivés. *Soc. chim.*, XVI, 198.
— Éthers de l'acide gallique. *Ibid.*, XVIII, 342; XXXIV, 529.
— Sur l'anilide de l'acide gallique. *Ibid.* [3], IX-X, 978.
Stenhouse. — Sur l'acide gallique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLV, 1.
Strecker. — Sur le tanin. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXI, 247.
Tiechem. — Formation de l'acide gallique. *Soc. chim.*, X, 152.
Will (W.). — Recherches sur l'esculine. *Soc. chim.*, XLII, 541.

IV

ACIDES $C^{16}H^{8}O^{10}$.

I

ACIDE FURFURYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{10} = C^{10}H^{4}O^{2}(C^{6}H^{4}O^{8})$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{5} = C^{4}H^{3}O.CH^{2}CH(CO^{2}H)^{2}$.

On le prépare en réduisant l'acide furfuromalonique, $C^{16}H^{6}O^{10}$, en solution aqueuse, par l'amalgame de sodium; on épuise la liqueur acidifiée au moyen de l'éther, et on évapore ce dernier.

Il cristallise dans l'éther en groupes rayonnés, incolores, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, à peine dans la ligroïne, la benzine, le chloroforme. Il fond à 125 degrés. Son odeur rappelle celle de l'acide hydrocinnamique et de l'acide furfuropropionique. Soumis à la distillation, il donne de l'acide furfuropropionique, par perte d'acide carbonique :

$$C^{16}H^{8}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{6}.$$

Les *furfurylmalonates* sont pour la plupart solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans l'eau (Marckwald).

II

ACIDE CARBOPYROTRITARIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{10}$.

Atom... $C^{8}H^{8}O^{5} = \begin{matrix} CO^2H.C - C.CO^2H \\ \| \quad\quad \| \\ CH^3.C.O.C.CH^3 \end{matrix}$.

Syn. — *Acide diméthylfurfurane-dicarbonique.*

Il a été découvert en 1880 par Harrow en saponifiant l'éther diacétosuccinique.

Lorsqu'on fait bouillir cet éther avec de l'acide sulfurique au dixième, il se dégage de l'acide carbonique et il passe avec la vapeur d'eau un produit huileux, l'éther de l'acide pyrotritarique de Wislicenus et Stadnicky. Le résidu aqueux de la distillation du produit de la saponification abandonne des cristaux acides, formés de petites aiguilles d'acide carbopyrotritarique ; si l'ébullition n'a pas été suffisamment prolongée, elles sont accompagnées de lamelles allongées, fusibles à 81-82 degrés, constituant l'éther correspondant :

$$2C^4H^4(C^{16}H^{10}O^{12}) = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4(C^{16}H^8O^{10}).$$

Harrow fait bouillir pendant longtemps 20 grammes d'éther diacétosuccinique avec 150 grammes d'acide sulfurique au dixième ; on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante, de manière à obtenir un produit fusible à 230 degrés. Knorr l'obtient à l'état de sel de potassium en saponifiant ses éthers par un excès de potasse.

Il cristallise en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 230-231 degrés ; au-dessus de cette température, il perd une molécule d'acide carbonique et se convertit en acide pyrotritarique :

$$C^{16}H^8O^{10} = C^2O^4 + C^{14}H^8O^6.$$

Distillé avec de la chaux sodée, il fournit un liquide huileux, insoluble dans l'eau, sans doute le diméthylfurfurane. La potasse fondante le dédouble en acides succinique et acétique :

$$C^{16}H^8O^{10} + 3H^2O^2 = 2C^4H^4O^4 + C^8H^6O^8.$$

Harrow l'a considéré comme un acide lactonique monobasique, mais il est en réalité bibasique. Si cet acide dérivait d'un noyau spécial, le tétrylone de Fittig, ayant pour schéma atomique :

$$\begin{matrix} CH - CH^2 \\ \| \quad\quad | \\ CH \quad CH^2 \\ \diagdown \diagup \\ CO, \end{matrix}$$

il devrait donner deux éthers-acides et deux acides pyrotritariques, par perte

d'acide carbonique. Or, lorsqu'on saponifie par l'acide chlorhydrique aqueux les éthers diméthylique et diéthylique, on obtient des éthers-acides qui ne donnent à la saponification qu'un seul acide pyrotritarique ; de plus, en traitant les sels d'argent de ces derniers par l'iodure d'éthyle ou l'iodure de méthyle, on n'obtient dans les deux cas qu'un seul éther méthyléthylique (Knorr). L'acide carbopyrotritarique a donc une formule symétrique ; et, en le faisant dériver du furfurone, on peut le représenter par le schéma atomique suivant :

$$\begin{array}{ccc} CO^2H.C & & C.CO^2H \\ \| & & \| \\ CH^3.C & & C.CH^3 \\ & \diagdown O \diagup & \end{array}$$

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^6K^2O^{10}$, cristallise en fines aiguilles, qui possèdent un goût amer persistant, dernier caractère qui appartient aux sels alcalins (H.).

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^6Na^2O^{10} + n\,Aq$, cristallise en longs prismes, avec cinq ou six équivalents d'eau.

Le *sel neutre de baryum*, $C^{16}H^6Ba^2O^{10}$, se prépare par double décomposition au moyen du sel potassique et du nitrate de baryum. Il est peu soluble dans l'eau (K.).

Le *sel neutre d'argent*, $C^{16}H^6Ag^2O^{10}$, est amorphe ou confusément cristallin ; il s'altère rapidement à la lumière.

Le *sel acide*, $C^{16}H^7AgO^{10}$, est en aiguilles assez stables (K.).

En dissolvant l'acide libre dans l'ammoniaque et en faisant bouillir la solution jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale, on obtient un sel acide d'ammonium qui fournit, par double décomposition, des sels acides de plomb, de cuivre, de mercure, de cobalt, de nickel, de baryum et de calcium bien cristallisés (Knorr).

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{16}H^8O^{10})$, est une huile incolore, bouillant à 275 degrés. La potasse alcoolique le saponifie complètement, tandis que l'acide chlorhydrique aqueux le transforme en éther monoéthylique.

L'*acide éthylcarbopyrotritarique*, $C^4H^4(C^{16}H^8O^{10})$, qu'on peut aussi préparer directement en traitant l'éther diacétylsuccinique par l'acide chlorhydrique fumant, fond à 83 degrés et distille sans décomposition avec la vapeur d'eau. Avec le carbonate d'argent, il donne l'éther pyrotritarique, bouillant à 208 degrés.

L'*éther diméthylcarbopyrotritarique*, $2\,C^2H^2(C^{16}H^8O^{10})$, préparé avec l'iodure de méthyle et le sel neutre d'argent, fond à 63 degrés et bout à 258 degrés. L'acide chlorhydrique fumant le transforme à froid en *acide méthylcarbopyrotritarique*, fusible à 129 degrés et distillable sans décomposition.

L'*éther méthyléthylcarbopyrotritarique*,

$$\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^4H^4 \end{matrix}(C^{16}H^8O^{10}),$$

est un liquide qui bout à 268 degrés et qui présente une fluorescence bleue.

L'acide chlorhydrique aqueux le transforme en un mélange de deux acides méthyl et éthylcarbopyrotritarique, qu'on sépare en les faisant cristalliser dans l'alcool absolu (Knorr et Cavallo).

III

ACIDE MÉTHYLFURFURANE-CARBONACÉTIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^{10}$.
Atom... $C^8H^8O^5 = CH^3.C.O.C.CH^2.CO^2H$
$CO^2H.\overset{\|}{C}-\overset{\|}{C}H$.

Syn. — *Acide méthronique.* — *Acide sylvane-carbonacétique.*

L'éther acétylacétique s'unit à l'acide succinique, avec élimination de deux molécules d'eau, pour engendrer un éther-acide dérivant d'un acide bibasique, $C^{16}H^8O^{10}$, auquel Fittig a d'abord donné le nom d'*acide méthronique* (par abréviation du mot *méthyltéthrylone-dicarbonique*) :

$$C^4H^4(C^8H^6O^6) + C^8H^6O^8 = 2H^2O^2 + C^4H^4(C^{16}H^8O^{10}).$$

Cet éther, bien cristallisé, peu soluble dans l'eau froide, fond à 75°,5-76 degrés. Bouilli avec de l'eau de baryte, il fournit un acide libre, cristallisé, plus soluble dans l'eau que son éther, fondant vers 200 degrés et se décomposant à une température un peu plus élevée avec dégagement de gaz carbonique (F.).

Le même corps a été formé synthétiquement par Polonowski au moyen du glyoxal et de l'éther acétylacétique.

On dissout 10 grammes de glyoxal dans 44 grammes d'éther et on ajoute lentement, en refroidissant, une solution concentrée de chlorure de zinc; on agite pour avoir un mélange homogène; au bout de vingt-quatre heures, on ajoute le liquide, qui s'est fortement coloré, dans de l'eau, on acidule par l'acide chlorhydrique et on reprend par l'éther l'huile épaisse qui se dépose. Ce produit, débarrassé de l'éther acétylacétique par la vapeur d'eau, est séparé en deux parties par les alcalis, l'une soluble, l'autre insoluble. Le premier, qui conduit à l'acide cherché, se forme d'après l'équation suivante :

$$C^4H^2O^4 + 2[C^4H^4(C^8H^6O^6)] + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + 2C^4H^6O^2 + C^{16}H^8O^{10}.$$

L'acide, ainsi préparé, fond à 207 degrés. Il est très acide, peu soluble dans l'eau froide, l'éther et la benzine, très soluble dans l'alcool. A froid, l'acide sulfurique le dissout sans décomposition; mais, à chaud, il le résinifie.

Les solutions aqueuses ne précipitent pas les solutions métalliques; celles de ses sels alcalins donnent des précipités avec les sels de plomb, d'étain, de mercure, de fer et d'argent. Tous ces sels répondent à la formule $C^{16}H^6M^2O^{10}$.

Le *sel d'ammonium*, $C^{16}H^6(AzH^4)^2O^{10} + 3Aq$, se dépose sous forme d'ai-

guilles microscopiques lorsqu'on neutralise une solution alcoolique de l'acide libre par le gaz ammoniac.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{6}Ba^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles qui perdent une molécule d'eau à 120 degrés et qui ne sont pas encore anhydres à 190 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{6}Ag^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est un précipité cristallin, noircissant à l'air.

L'éther monométhylique, $C^{2}H^{2}(C^{16}H^{8}O^{10})$, obtenu avec l'acide libre, l'acide chlorhydrique et l'alcool méthylique, cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 98 degrés. Il est soluble dans les carbonates alcalins.

L'éther diméthylique, $2C^{2}H^{2}(C^{16}H^{8}O^{10})$, est une huile jaune, à odeur aromatique.

Une étude attentive des propriétés physiques des acides méthronique de Fittig et méthylfurfurane-carbonacétique de Polonowski, la comparaison des formes cristallines de leurs sels et des acides monobasiques qui en dérivent, démontrent l'identité de ces deux composés (Fittig et Hantzsch).

Acide sylvanacétique.

Équiv... $C^{14}H^{8}O^{6}$.
Atom... $C^{7}H^{8}O^{3} = CH^{3}.C.O.C.CH^{2}.CO^{2}H$
$\quad\quad HC - CH.$ (les deux C liés par doubles liaisons aux C supérieurs)

Lorsqu'on maintient l'acide méthronique en fusion, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, il reste un résidu, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en cristaux confus :

$$C^{16}H^{8}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{6}.$$

Il est un peu volatil avec la vapeur d'eau, moins soluble dans l'éther que dans l'alcool. Il se sublime au-dessus de 100 degrés en aiguilles blanches et fond à 137-138 degrés.

Le *sel de baryum*, $2C^{14}H^{7}BaO^{6} + 9Aq$, cristallise de sa solution concentrée en tables ou en mamelons.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{7}AgO^{6} + 9Aq$, est un précipité blanc, que l'eau bouillante laisse déposer par le refroidissement en cristaux microscopiques (Polonowski).

IV

ACIDE OXYDÉHYDRACÉTIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{10}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{5}$.

Dans l'acide bromodéhydracétique, $C^{16}H^{7}BrO^{8}$, le brome se laisse difficilement enlever; le cyanure de potassium, par exemple, ne réagit ni en solution aqueuse, ni en solution alcoolique; mais, si on fait bouillir sa solution alcoolique avec du cyanure de mercure pulvérisé, il y a réaction : on peut extraire

des produits formés un acide qui répond à la formule d'un acide oxydéhydracétique. Le rendement est alors de 15 à 20 pour 100, tandis qu'il peut atteindre jusqu'à 75 pour 100 avec la potasse alcoolique (Feist).

L'acide oxydéhydracétique, ainsi préparé, est une poudre blanche, qui cristallise dans l'alcool dilué en cristaux microscopiques (Perkins). Il est très peu soluble dans l'eau bouillante, le chloroforme et la benzine, très soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Chauffé graduellement, il fond et se décompose vers 250-255 degrés (P.).

Il est plus énergique que l'acide déhydracétique; il se laisse titrer au méthylorange et ne vire qu'après l'addition d'une molécule de soude; avec la phtaléine, il exige près de deux molécules alcalines. L'eau à 100 degrés, en tubes scellés, est sans action sur lui; mais, vers 120 degrés, il y a formation de produits humoïdes; sa solution alcoolique est colorée en violet par le chlorure ferrique.

Abandonné à la température ordinaire avec de l'acide chlorhydrique concentré, il jaunit; la réaction se complète vers 50-60 degrés. Il se fait des cristaux jaunes qui sont un mélange des deux combinaisons $C^{20}H^{8}O^{12}$ et $C^{24}H^{12}O^{16}$, ainsi qu'un liquide jaune qui abandonne des cristaux ayant pour composition $C^{20}H^{20}O^{14}$; les eaux mères renferment de l'acide acétique.

L'acide oxydéhydracétique ne réagit pas sur l'acétate de phénylhydrazine. Avec la base libre, la réaction est vive et on obtient une combinaison qui fond à 105 degrés, en perdant des gaz. Elle résulte de l'union de deux molécules de base avec une molécule d'acide et perte de trois molécules d'eau.

L'o-crésylène-diamine, à l'état de chlorhydrate, fournit simplement un sel qui fond à 147 degrés.

Feist attribue à l'acide oxydéhydracétique le schéma atomique suivant :

O
$CH^3.CO^2.CH$ ⁄ \ $C.CH^3$
CH | ‖ $C.CO^2H$.

V

ACIDE MÉCONINIQUE NORMAL (1).

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{10} = C^{16}H^{4}(H^{2}O^{2})^{2}O^{6}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{5} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}(CH^{2}.OH).CO^{2}H$.

CO^2H
1
CH^2OH 6 2 OH
5 3 OH
4

Fig. 337.

Cet acide n'a pas encore été isolé à l'état de liberté. On ne connaît que des

(1) Désigné aussi sous le nom d'acide méconique.

dérivés alkylés, notamment l'acide méconique qui est un dérivé diméthylé, et son anhydride, la méconine.

ACIDE MÉCONINIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{10} = C^{16}H^4(\underline{C^2H^4O^2})^2O^6$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^5 = (CH^3O)^2.C^6H^2.(CH^2.OH).CO^2H$.

On fait dissoudre son anhydride, la méconine, dans l'eau de baryte (Hessert).
L'acide libre n'existe pas, car, en cherchant à l'isoler de ses sels, il ne donne que de l'eau et de la méconine.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{11}BaO^{10}$ (à 100 degrés), est ordinairement gommeux, très soluble dans l'eau, non décomposable par le gaz carbonique (H.). Il est susceptible de cristalliser en petites aiguilles soyeuses (Prinz).
Les *sels de cuivre* et *d'argent*, obtenus par précipitation, régénèrent à chaud la méconine.

Méconine.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^8 = C^{16}H^2(\underline{C^2H^4O^2})^2O^4$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^4 = (CH^3O)^2.C^6H^2 <^{CH^2}_{CO}> O$.

La méconine, entrevue dans l'opium en 1830 par Dublanc, a été préparée à l'état de pureté par Couerbe en 1832. Anderson l'a obtenue en oxydant la narcotine par l'acide nitrique ; chauffée seule au-dessous de 200 degrés, ou à 100 degrés avec de l'eau, la narcotine se dédouble en méconine et en cotarnine (Mathiessen et Forster) :

$$C^{44}H^{23}AzO^{14} = C^{20}H^{10}O^8 + C^{24}H^{13}AzO^6.$$

En traitant l'acide opianique, $C^{20}H^{10}O^{12}$, par la potasse concentrée et chaude, il se fait de la méconine et de l'acide hémipinique (M. et F.) :

$$2C^{20}H^{10}O^{10} = C^{20}H^{10}O^8 + C^{20}H^{10}O^{12}.$$

Dédoublement analogue à celui de l'aldéhyde benzylique en alcool et en acide benzoïque sous l'influence des alcalis.
Enfin, l'hydrogène naissant transforme directement l'acide opianique en méconine, cette dernière étant l'anhydride d'un acide-alcool-éther, l'acide méconinique :

$$C^{20}H^{10}O^{10} + H^2 = H^2O^2 + C^{20}H^{10}O^8.$$

Pour extraire la méconine de l'opium, dans lequel elle ne se rencontre qu'en très petite quantité, $\frac{1}{2000}$ environ, Courbe concentre les eaux mères de la pré-

paration de la morphine ; au bout de deux à trois semaines il se dépose des cristaux grenus qu'on exprime et qu'on purifie successivement par cristallisation dans l'alcool bouillant à 36 degrés Baumé, puis à chaud dans l'éther. On peut faire cristalliser une dernière fois la méconine dans l'eau (Anderson).

Elle est alors en aiguilles brillantes, sublimables, sans odeur, d'une saveur légèrement âcre, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se dissout dans 700 parties d'eau à 15°,5, et dans 22 parties d'eau bouillante. Lorsqu'on la chauffe à l'ébullition avec de l'eau, les cristaux deviennent opaques, se déforment et viennent nager, avant de se dissoudre, sous forme de flocons, puis de gouttelettes huileuses, à la surface du liquide. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. Elle fond à 90°,5 (Courbe), à 102 degrés (A.), à 110 degrés (Wegscheider).

Traitée par l'acide chlorhydrique ou l'acide iodhydrique, elle perd un groupe méthyle. Avec les alcalis, elle donne des méconinates. Fondue avec la potasse caustique, elle donne d'abord naissance à de la méthylnorméconine, laquelle, à son tour, se convertit en acide protocatéchique sous l'influence d'un excès de réactif (Beckett et Wright). Un mélange oxydant de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique dilué la convertit en acide opianique.

Elle fournit avec le chlore et le brome des produits de substitution (Courbe).

La *chloroméconine*, $C^{20}H^{9}ClO^{8}$, obtenue en faisant passer un courant de chlore dans une solution aqueuse et froide de méconine, est un corps sublimable en cristaux, fusibles à 175 degrés, à peine solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther (Anderson).

La *bromoméconine* est en aiguilles fusibles à 167 degrés (A.), à 176-177 degrés (Salomon).

L'*iodoméconine*, $C^{20}H^{9}IO^{8}$, obtenue avec le chlorure d'iode, est en aiguilles fusibles à 112 degrés (Anderson).

La *nitroméconine*, $C^{20}H^{9}(AzO^{4})O^{8}$, se prépare avec l'acide nitrique concentré. Elle est en aiguilles fusibles à 160 degrés, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool bouillant, ainsi que dans les alcalis bouillants (A.). Réduite par le fer et l'acide azotique, elle fournit de l'*amidoméconine*, $C^{20}H^{9}(AzH^{2})O^{8}$, corps fusible à 171 degrés, fort peu soluble à froid dans la benzine.

Pseudoméconine.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{16}H^{2}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})^{2}O^{4}$.

Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{2}<{CH^{2} \atop CO}>O$.

Syn. — *Dioxyméthylphtalide.*

On l'obtient en dissolvant la nitroso-hémipinidine dans la soude diluée ; une addition d'acide chlorhydrique la précipite sous forme de flocons blancs et amorphes, qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante (Salomon).

On peut l'obtenir directement en faisant bouillir l'hémipinimide avec l'étain et l'acide chlorhydrique, jusqu'à dissolution, précipitant le métal par l'oxygène sulfuré et traitant la solution froide par le nitrite sodique; le dérivé nitrosé, qui se dépose, est traité par la soude, comme précédemment.

Elle est en aiguilles incolores, fusibles à 123-124 degrés, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'eau bouillante et les alcalis.

Elle n'est pas attaquée par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Avec l'acide nitrique, elle donne un mélange de nitro-pseudoméconine et d'acide nitrohémipinique, tandis que la méconine, dans les mêmes conditions, fournit de la nitroméconine et de l'acide nitrohémipinique.

La *nitropseudoméconine* est en belles aiguilles jaunes, fusibles à 166 degrés.

Le *dérivé monobromé*, $C^{20}H^{9}BrO^{8}$, est en flocons blancs, fusibles à 141-142 degrés (S.).

Lorsqu'on fait bouillir, pendant une demi-heure, un mélange d'anhydride hémipinique (2 parties), d'acide acétique cristallisable (10 parties) et de poudre de zinc (3 parties), on n'obtient que de la pseudo-méconine, sans méconine.

Salomon admet que l'isomérie des deux méconines peut être expliquée par les schémas suivants :

OCH³ ; CH³O ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; CH² ; O ; CO

Méconine.

FIG. 338.

OCH³ ; CH³O ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; CO ; O ; CH²

Pseudo-méconine.

FIG. 339.

VI

ACIDE MÉTHYLÉNODIOXYPHÉNYLGLYCOLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10}$.

Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = CH^{2}<^{O}_{O}>C^{6}H^{3}.CH(OH).CO^{2}H$.

Un mélange de 5 parties de pipéronal, $C^{16}H^{6}O^{6}$, et de 5,3 parties d'acide cyanhydrique à 17 pour 100, est maintenu pendant six heures à une température de 60-70 degrés. Le produit, après un lavage à l'eau, est saponifié à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique; on épuise par l'éther, qui abandonne à l'évaporation une masse brune, partiellement soluble à chaud; la solution, dans le vide, laisse des cristaux rougeâtres, fusibles à 152-153 degrés, peu stables, solubles dans l'eau et dans l'éther, dans l'acide sulfurique avec une coloration violette. La solution aqueuse se résinifie à l'ébullition (Lorenz).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{16}H^{8}O^{10}$.

ANDERSON. — Oxydation de la narcotine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI, 191.
BECKETT et WRIGHT. — Narcotine, cotarnine et hydrocotarnine. *Soc. chim.*, XXXVI, 87.
CAVALLO et KNORR. — Dérivés carbopyrotritariques. *Soc. chim.* [3], I, 644.
COUERBE. — Sur la méconine, matière nouvelle retirée de l'opium. *Ann. chim. et phys.*, XLIX, 44; L, 339.
DUBLANC. — Faits pour servir à l'histoire chimique de l'opium. *Ann. chim. et phys.*, XLIX, 5 (1832).
EYNERN. — Acide méthronique. *Soc. chim.* [3], III, 99.
FEIST. — Nouvelles synthèses au moyen de l'acide déhydracétique : acide oxydéhydracétique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 1122.
FITTIG. — Constitution des acides carbopyrotritarique et pyrotritarique. *Soc. chim.*, XLV, 349-350.
HARROW. — Sur les produits de la saponification sulfurique de l'éther diacétosuccinique : acides carbopyrotritarique et pyrotritarique. *Soc. chim.*, XXXV, 309.
— Sur les acides pyro et carbopyrotritariques. *Ibid.*, XXXVI, 671.
FITTIG et HANTZSCH. — Identité des acides méthronique et sylvane-carbonacétique. *Soc. chim.* [3], II, 573.
HESSERT. — Acide méconinique (méconique). *Deuts. chem. Gesells.*, XI, 240.
KNORR. — Synthèses de dérivés du furfurane au moyen de l'éther diacétylsuccinique. *Soc. chim.*, XLV, 39. — Acide carbopyrotritarique. *Ibid.*, 40.
— Sur la constitution symétrique de l'acide carbopyrotritarique. *Soc. chim.* [3], I, 643.
LORENZ. — Acide méthylénodioxyphénylglycolique. *Soc. chim.*, XXXVII, 74.
MARCKWALD. — Acides furfuro et furfurylmaloniques. *Soc. chim.* [3], I, 127.
PERKIN. — Acide oxydéhydracétique. *Journ. of the chim. Soc. of London*, LI, 491.
POLONOWSKI. — Action du glyoxal sur l'éther acétylacétique : acide méthylfurfurane-carbonacétique. *Soc. chim.*, II, 40.
PRINZ. — Recherches sur l'acide opianique. *Soc. chim.*, XXXVII, 376.
SALOMON. — Sur la pseudo-méconine. *Soc. chim.*, XLVIII, 579.
WEGSCHEIDER. — Sur les acides opianique et hémipinique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 459.

V

ACIDES $C^{18}H^{10}O^{10}$.

I

ACIDE APOGLUCIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{10}$ (?).
Atom... $C^{9}H^{10}O^{5}$

Acide encore mal connu, obtenu par Mulder, en même temps que l'acide glucique, en faisant bouillir le sucre de canne avec de l'acide sulfurique étendu. Il se forme des matières noires, insolubles ; on sature par la craie la liqueur filtrée, ce qui fournit à l'évaporation un liquide sirupeux contenant du glucate acide et de l'apoglucate de calcium, dernier sel qu'on précipite par l'alcool. On reprend par l'eau et on précipite par l'acétate de plomb.

C'est un acide monobasique dont les sels alcalins et alcalino-terreux se dissolvent dans l'eau avec une coloration rouge.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{9}CaO^{10}$ (à 100 degrés), est brun, amorphe, insoluble dans l'alcool.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont bruns.

Reichardt a donné la formule $C^{36}H^{22}O^{22}$.

Bouilli avec de l'acide chlorhydrique, ou avec de l'acide sulfurique étendu, l'acide glucique se transforme en un *acide apoglucique*, $C^{48}H^{26}O^{26}$, corps brun, altérable, soluble dans l'eau et même dans l'alcool. Par une ébullition plus prolongée, on admet que l'acide apoglucique se convertit en corps plus condensés, comme l'*acide ulmique*, $C^{96}H^{34}O^{34}$.

II

ACIDE ISAPOGLUCIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}H^{10}$ (?).
Atom... $C^{9}H^{10}O^{5}$

Corps aussi mal connu que le précédent, obtenu par Mulder en faisant passer un courant de chlore en excès dans de l'acétone ; on traite successivement la liqueur par une lessive de potasse, puis par un excès d'acide chlorhydrique. A l'évaporation, il reste un produit qu'on épuise par l'eau : le résidu, dissous dans l'alcool, donne avec l'acétate de plomb un précipité d'*isapoglucate de plomb*, auquel Mulder attribue la formule $C^{18}H^{9}PbO^{10}$.

III

ACIDE TRIOXYPHÉNYLPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{10} = C^{6}H^{5}(C^{12}H^{5})O^{10}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{5} = C^{6}H^{2}(OH)^{3}.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

On ne connaît que son dérivé triéthylique, l'*acide triéthoxyphénylpropionique*, $C^{30}H^{22}O^{10}$, en atomes :

$$C^{15}H^{22}O^{5} = (C^{2}H^{5}O)^{3}.C^{6}H^{2}.C^{2}H^{4}.CO^{2}H.$$

Il prend naissance par l'action d'un excès d'amalgame de sodium sur les acides α et β-triéthylesculétiques ; on le précipite par l'acide chlorhydrique et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Il est alors en lamelles fusibles à 77 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Sa solution ammoniacale précipite en vert par les sels de cuivre, en blanc par les sels de plomb, de mercure et d'argent (W.).

IV

ACIDE DE BECK ET WILL.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{5}$.

L'acide oxyhydrocoumarilique (voy. ce mot), dont on ne connaît que le dérivé méthylique, peut être considéré comme son anhydride.

V

ACIDE DE PLOCHL ET WOLFRUM.

Équiv... $C^{18}O^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{5}$.

Il n'a pas été isolé. L'acide salicylglycidique ou o-oxyphénylglycidique, $C^{18}H^{8}O^{8}$, peut être considéré comme son anhydride (voy. ce mot).

VI

ACIDE MÉTHYLMÉTHRONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{10} = C^{16}H^{7}(C^{2}H^{3})O^{10}$.

$$\text{Atom...}\quad C^{9}H^{10}O^{5} = \begin{array}{c} CO^{2}H.C - C.CH^{3} \\ \| \quad\ \| \\ CH^{3}.C.O.C.CH^{2}.CO^{2}H. \end{array}$$

Syn. — *Acide méthylsylvane-carbonacétique.*

Il a été obtenu par Dietzel, comme produit de condensation, en faisant réagir l'acétylacétate d'éthyle sur l'acide pyrotartrique, en présence de l'anhydride acétique, réaction qui fournit un méthylméthronate acide d'éthyle :

$$C^{4}H^{4}(C^{8}H^{6}O^{6}) + C^{10}H^{8}O^{8} = 2\,H^{2}O^{2} + C^{4}H^{4}(C^{18}H^{10}O^{10}).$$

On chauffe vers 100 degrés, pendant dix à douze heures, des quantités équimoléculaires d'éther, d'anhydride et d'acide pyrotartrique desséché, et on épuise par l'éther le produit de la réaction; on chasse l'éther, on sursature le résidu par le carbonate sodique, et on traite à nouveau par l'éther, qui s'empare de l'éther éthylacétique non attaqué et de l'acétate d'éthyle formé dans la réaction. On acidule alors par l'acide chlorhydrique, on enlève l'acide-éther par l'éther et l'on obtient finalement un produit sirupeux, le méthylméthronate acide d'éthyle, qu'on saponifie à la manière ordinaire.

L'acide méthylméthronique se sépare de ses dissolvants en petits grains durs ou en mamelons fusibles à 194-195 degrés; toutefois, lorsqu'il est tout à fait pur, il est en aiguilles courtes ou en prismes fusibles à 198 degrés. Il est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'eau et l'alcool bouillants, l'éther et l'acide acétique (Dietzel).

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{8}Ba^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, est une masse amorphe, déliquescente, très soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{8}Ca^{2}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$, est gommeux et très soluble, perdant son eau de cristallisation vers 200 degrés et devenant alors très hygroscopique. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse en prismes radiés ou en faisceaux de cristaux soyeux.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{8}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité blanc, qui cristallise dans l'eau bouillante en petits mamelons soyeux.

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{18}H^{10}O^{10})$, obtenu en saturant par le gaz chlorhydrique un soluté alcoolique d'acide libre, est une huile dense, peu soluble dans l'eau chaude, fusible à 279-280 degrés. Il est facilement saponifié par les alcalis : traité à basse température par la quantité de potasse alcoolique strictement nécessaire pour opérer à demi la saturation, il fournit à la longue du *méthylméthronate éthylo-potassique*, qui cristallise dans l'alcool en filaments déliquescents.

L'*acide-éther* libre, $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{10}O^{10})$, est hygroscopique, quoique peu soluble dans l'eau. Il fournit avec les bases des sels gommeux ou cristallisables.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{8}Ba(C^{4}H^{5})O^{10} + Aq$, est gommeux, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{8}Ca(C^{4}H^{5})O^{10} + H^{2}O^{2}$, cristallise dans l'alcool en aiguilles radiées.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{8}Ag(C^{4}H^{5})O^{10}$, est un précipité floconneux, soluble dans l'eau et dans l'alcool (Dietzel).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{18}H^{10}O^{10}$.

BECK et WILL. — Sur l'ombelliférone et ses dérivés. *Soc. chim.*, XLVII, 714.

DIETZEL. — Action de l'acétylacétate d'éthyle sur l'acide pyrotartrique : acide méthylméthronique. *Soc. chim.* [3], III, 100.

MULDER. — Acides glucique et apoglucique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI, 255.

— Acide isapoglucique. *Zeits. für Chem.*, 51 (1868).

WILL (W.). — Étude sur l'esculine, acide triéthoxyphénylpropionique. *Soc. chim.*, XLII, 541.

VI

ACIDES $C^{20}H^{12}O^{10}$.

I

ACIDE ÉTHYLMÉTHRONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{10} = C^{16}H^{7}(C^{4}H^{5})O^{10}$.

Atom... $C^{10}H^{12}O^{5} = \begin{matrix} CH^3.C.O.C.CH^2.CO^2H \\ \| \quad \| \\ CO^2H.C - C.C^2H^5. \end{matrix}$

SYN. — *Acide éthylsylvane-carbonacétique.*

On chauffe à 100 degrés, pendant dix heures, des quantités équimoléculaires d'acétylacétate d'éthyle, d'anhydride acétique et de succinate de sodium desséché. On traite par l'eau le produit solide de la réaction et on l'épuise par l'éther. A la distillation de l'éther, il reste un résidu liquide, qu'on sursature par le carbonate sodique et qu'on épuise à nouveau par l'éther, qui enlève l'éther éthylique en excès et l'acétate d'éthyle formé dans la réaction. On acidule par l'acide chlorhydrique et on épuise de nouveau par l'éther; on chasse ce dernier et on chauffe le liquide restant avec de l'eau, de manière à évaporer l'acide acétique (Eynern).

L'acide éthylméthronique, qui est liquide au moment de sa mise en liberté, cristallise en aiguilles fusibles à 75°,5-76 degrés avec deux molécules d'eau. Il est peu soluble dans l'eau, un peu plus dans la benzine, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^{10} + H^{2}O^{2}$, cristallise en prismes ou en aiguilles radiées.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{11}BaO^{10} + H^{2}O^{2}$, cristallise par le refroidissement en petites aiguilles brillantes.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{11}AgO^{10}$, est un précipité blanc, qui se dépose dans l'eau bouillante en aiguilles feutrées (E.).

A la saponification, cet acide-éther donne de l'acide méthronique.

II

ACIDE HYDROPLUMIÉRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{5}$.

Traité par l'amalgame de sodium, l'acide plumiérique, $C^{20}H^{10}O^{10}$, fixe une molécule d'hydrogène. Comme la réaction est difficile, il faut l'effectuer à la

température du bain-marie. Il reste toujours de l'acide inaltéré, dont on effectue la séparation par des agitations fractionnées avec de l'éther, après avoir acidulé la solution, l'acide plumiérique étant enlevé en premier lieu. La solution éthérée de l'acide hydrogéné laisse à l'évaporation un résidu sirupeux, et, finalement, un vernis, qui se transforme lentement en un amas d'aiguilles cristallines, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

L'acide hydroplumiérique est en cristaux aisément solubles dans l'eau; son point de fusion, situé vers 120 degrés, est difficile à observer, car la fusion se fait progressivement, en passant par l'état pâteux. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther (Oudemans).

III

ACIDE PHÉNYLTRIOXYBUTYRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{10} = C^{8}H^{7}(C^{12}H^{5})O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{5}$.

Traitée par le brome, une solution chloroformique de cyanhydrine d'aldéhyde cinnamique refroidie fournit une masse cristalline qui constitue le nitrile phényldibromoxybutyrique, $C^{20}H^{9}Br^{2}AzO^{2}$. Saponifié par les acides minéraux, ce nitrile fournit un dérivé lactonique, avec perte d'ammoniaque et d'acide bromhydrique :

$$C^{20}H^{9}Br^{2}AzO^{2} + 2H^{2}O^{2} = AzH^{3} + HBr + C^{20}H^{9}BrO^{6}.$$

Il suffit de faire bouillir le nitrile, pendant deux heures, avec vingt fois son poids d'acide chlorhydrique à 20 pour 100. La liqueur filtrée laisse déposer le lactone impur sous forme d'une huile qui se solidifie à basse température. On reprend la masse par dix fois son poids d'eau bouillante, on filtre et on décolore à chaud par le noir lavé; par le refroidissement, il se dépose des aiguilles incolores, fondant à 137 degrés, peu solubles dans l'éther, le chloroforme et l'éther de pétrole, très solubles dans l'alcool.

Pour obtenir l'acide correspondant, on fait bouillir avec de l'eau de baryte le lactone bromé; après dix à douze minutes d'ébullition, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, on élimine l'acide bromhydrique par l'oxyde d'argent, puis l'excès de réactif par l'hydrogène sulfuré. A l'évaporation, il reste comme résidu le lactone correspondant, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude, ou simplement dans l'éther.

Le *lactone phényltrioxybutyrique*, $C^{20}H^{10}O^{8}$, est un corps neutre, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, fusible à 115-117 degrés. Les bases le transforment en phényltrioxybutyrates : les *sels de sodium* et *d'argent* sont bien cristallisés.

L'*hydrazide*, $C^{32}H^{18}Az^{2}O^{8}$, se prépare en chauffant le lactone ou l'acide en solution aqueuse avec un excès de phénylhydrazine. Ce corps cristallise dans l'eau chaude en petits prismes fusibles à 160-167 degrés, peu solubles dans

l'eau et dans l'alcool, à peine dans l'éther; la solution sulfurique est colorée en rose par le chlorure ferrique.

Le *phényltétrose*, $C^{20}H^{12}O^{8}$, est un sucre aldéhydique, qu'on obtient en réduisant le lactone par l'amalgame de sodium. A l'évaporation, il reste sous forme d'un sirop incolore, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, réduisant fortement la liqueur de Fehling.

L'*hydrazone*, $C^{32}H^{18}Az^{2}O^{6}$, cristallise en lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'éther et la benzine, fusibles vers 154 degrés (Fischer et Stewart).

BIBLIOGRAPHIE

EYNERN. — Action de l'éther éthylacétylacétique sur l'acide succinique : acide éthylméthronique. *Soc. chim.* [3], III, 99.

FISCHER et STEWART. — Sur l'acide phényltrioxybutyrique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 122.

OUDEMANS. — Sur le suc aqueux du *Plumiera acutifolia* : acides plumiérique et hydroplumiérique. *Soc. chim.*, XXVII, 230.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

ACIDE OXYPIPERHYDRONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{10}$.

Atom... $C^{12}H^{14}O^{5} = CH^{2}<^{O}_{O}>C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH(OH).CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

On traite à la chaleur du bain-marie une solution d'acide piperacétonique, $C^{24}H^{12}O^{10}$, par un excès d'amalgame de sodium, environ dix fois la quantité théorique; on refroidit la solution vers zéro et on l'acidifie avec de l'acide chlorhydrique étendu. On dissout le précipité dans l'éther et on ajoute à ce dernier son volume de ligroïne (Weinstein).

L'acide oxyhydropiperhydronique est en cristaux brillants, fusibles à 95 degrés; il est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, inaltérable à l'air. Il est beaucoup plus stable que la plupart des oxyacides γ, correspondant à des lactones; toutefois, il se transforme assez facilement en anhydride, par exemple lorsqu'on l'expose sous la cloche sulfurique ou lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^{13}BaO^{10}$, est une masse vitreuse, amorphe, qu'on prépare en faisant bouillir l'anhydride avec de l'eau de baryte; on enlève l'excès de réactif par l'acide carbonique et on évapore.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{13}AgO^{10}$, obtenu par double décomposition, est un précipité blanc, floconneux.

Piperhydrolactone.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{4}$.

On l'obtient en traitant au bain-marie l'acide piperacétonique, dissous dans 10 parties d'eau, par la quantité théorique d'amalgame de sodium; on sature par l'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition, et, après refroidissement, on ajoute du carbonate de sodium, jusqu'à réaction alcaline, puis on agite le liquide avec de l'éther. Ce dernier, à l'évaporation, l'abandonne sous forme d'un liquide huileux, qui ne se concrète pas à — 15 degrés. L'eau de baryte, à chaud, le convertit en oxypiperhydronate de baryum.

Ce corps est peu soluble dans l'eau; il se dissout mieux dans le sulfure de carbone et la ligroïne; il est assez soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Acide tétrabromoxypiperhydronique.

Équiv... $C^{24}H^{10}Br^{4}O^{10}$.
Atom... $C^{12}H^{10}Br^{4}O^{5} = CH^{2}<\substack{O\\O}>C^{6}H^{2}Br.CHBr.CH(OH).CHBr.CHBr.CO^{2}H$.

Le sel sodique a été obtenu par Fittig et Mielck en attaquant simultanément l'acide pipérique par le brome et la soude :

$$C^{24}H^{10}O^{8} + 3Br^{2} + H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{24}H^{10}Br^{4}O^{10}.$$

Pour le préparer, on délaye exactement 8 grammes d'acide pipérique dans 150 centimètres cubes d'eau, on ajoute 25 grammes de brome dissous dans 50 grammes d'éther, puis 350 centimètres cubes d'une solution sodique saturée à 10 degrés. Il se fait un précipité qu'on lave à l'éther, qu'on laisse sécher à l'air et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'acide tétrabromoxypiperhydronique cristallise dans l'alcool dilué en petits prismes incolores, transparents, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, fondant à 155 degrés en se décomposant. Il est décomposé lentement à froid par la soude, et rapidement à l'ébullition, avec formation de dibromoxypipérinide, $C^{24}H^{8}Br^{2}O^{10}$, puis finalement de monobromopipéronal, $C^{16}H^{5}BrO^{6}$. Avec le carbonate de soude, il reproduit le sel sodique peu soluble, signalé plus haut; mais, si le carbonate est en excès, le sel jaunit rapidement, et, si l'on chauffe, il y a production de bromopipéronal.

Le *sel de sodium*, $C^{24}H^{9}NaBr^{4}O^{10} + 3Aq$, cristallise dans l'eau en lamelles et dans l'alcool en tables à six pans. Il est peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{9}CaBr^{4}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est un précipité cristallin, formé de petites lamelles peu solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^9BaBr^4O^{10} + 3Aq$, est encore moins soluble que le précédent (F. et M.).

ACIDE CHOLALIQUE.

Équiv... $C^{48}H^{40}O^{10} + nAq$.
Atom... $C^{24}H^{40}O^5 + nAq$.

Syn. — *Acide cholique.*

L'acide cholalique est le produit principal du dédoublement des acides glyco et taurocholique. Il n'existe pas en général dans la bile fraîche, mais il peut se former pendant la putréfaction, ou dans le canal digestif, ainsi que dans le sang et l'urine, aux dépens des acides biliaires. Hoppe-Seyler l'a rencontré dans les excréments du chien, à côté de l'acide glycocholique.

On le prépare en faisant bouillir la bile purifiée, pendant plusieurs heures, avec une lessive de potasse ou même avec de l'eau de baryte; on dispose l'appareil de manière à faire refluer dans le ballon les vapeurs aqueuses. Le liquide alcalin est sursaturé par l'acide chlorhydrique; le précipité lavé est redissous dans la soude caustique et reprécipité par l'acide chlorhydrique; le dépôt, après lavage, puis mis en contact avec l'éther, se change en masse cristalline; celle-ci est exprimée, égouttée, puis dissoute dans l'alcool chaud; on ajoute à la solution assez d'eau pour produire un léger trouble : par le refroidissement, l'acide cholalique se dépose en tétraèdres.

Il cristallise dans l'éther en tablettes rhombiques avec une molécule d'eau, qui se dégage à 100 degrés; dans l'alcool, en tétraèdres ou en octaèdres tétragonaux avec cinq équivalents d'eau, qui se dégagent vers 100 degrés. Les cristaux quadratiques exigent 4000 parties d'eau froide pour se dissoudre et 750 parties d'eau bouillante; 1000 parties d'alcool à 70 pour 100 prennent 48 parties d'acide sec; il se dissout dans 27 parties d'éther (L.), dans 1500 parties de sulfure de carbone froid et 500 parties de ce dernier dissolvant à l'ébullition (L.). Ses solutés, ses sels et ses éthers dévient à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Chauffé à 200 degrés, ou bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il se convertit en dyslysine, $C^{48}H^{36}O^6$. Fondu avec 3 parties de potasse caustique, il donne de l'acide acétique, de l'acide propionique et une matière résineuse, analogue à la dyslysine (Gorup-Besanès).

D'après Lassar-Cohn, la potasse n'attaque l'acide cholalique qu'à la température de 245 degrés, et le produit de la réaction est un acide, $C^{38}H^{30}O^6$, qu'on peut isoler en passant par le sel de baryum qui est insoluble. En admettant la formation simultanée des acides acétique et propionique, on a l'équation suivante :

$$C^{48}H^{40}O^{10} + 2O^2 = C^4H^4O^4 + C^6H^6O^4 + C^{38}H^{30}O^6.$$

Il se dissout dans le trichlorure de phosphore, avec dégagement de gaz chlorhydrique, pour engendrer une matière phosphorée, blanche, amorphe, pul-

vérulente, qui donne des sels résineux avec les alcalis et des précipités amorphes avec les sels métalliques (G.). Le perchlorure de phosphore l'attaque doucement en donnant des produits incristallisables (L.-C.).

Distillé avec de la poudre de zinc, l'acide cholalique fournit des carbures d'hydrogène, le produit principal répondant à la formule $C^{48}H^{32}$ (Destrem).

En faisant réagir à froid le permanganate de potassium sur une solution étendue d'acide cholalique, Destrem a obtenu de l'acide oxalique, des traces d'acide butyrique, ainsi que plusieurs termes d'oxydation, dont le plus abondant est un acide qui répond à la formule $C^{48}H^{36}O^{30}$, masse vitreuse, amorphe, cassante, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

En oxydant une solution acétique d'acide cholalique, soit par le brome, soit par l'acide chromique, on obtient de l'acide déhydrocholique, qui donne dans la benzine et l'acétone des cristaux fusibles à 236 degrés, ayant pour formule $C^{48}H^{24}O^{10} + C^{12}H^{6}$ (L.-C.). Avec l'acide sulfurique étendu et le bichromate de potassium, la réaction s'établit à chaud, avec dégagement d'acide carbonique : il se forme de l'acide cholestérique, $C^{24}H^{16}O^{14}$, et de l'acide cholanique; il ne se produit d'acide gras qu'avec un produit impur qui en renferme déjà (Kutscherow).

En oxydant avec ménagement l'acide cholalique par le même mélange, Egger a obtenu un produit intermédiaire, *acide bilique*, $C^{32}H^{22}O^{12}$, corps fusible à 190 degrés, ne donnant pas avec le sucre et l'acide sulfurique la réaction des acides biliaires.

D'après Clève, l'oxydation du sel sodique de l'acide cholalique au moyen du permanganate, en solutions étendues, donne d'abord un produit amorphe, visqueux, analogue à la substance de Destrem, et la solution contient de l'acide oxalique; puis, par une action plus prolongée, de l'acide oxalique, des acides tribasiques, notamment de l'acide bilianique, $C^{50}H^{36}O^{18}$, corps dont les cristaux, qui appartiennent au système rhombique, n'ont pas la saveur amère de l'acide cholalique et ne donnent plus la réaction de Pettenkofer. Alors, l'acide cholalique renfermerait cinquante équivalents de carbone (C.). Oxydé par l'acide nitrique, l'acide cholalique fournit de l'acide cholestérique et de l'acide choléocamphorique, $C^{20}H^{16}O^{8}$.

L'acide cholalique et les cholates, chauffés avec du sucre et de l'acide sulfurique, développent une magnifique coloration d'un rouge violacé, qui caractérise les acides biliaires (Pettenkofer). Il se comporte comme un acide monobasique.

Le *sel de sodium* à 120 degrés a pour formule $C^{48}H^{39}NaO^{10}$.

Le *sel de potassium*, $C^{48}H^{39}KO^{10}$ (à 150 degrés), se dépose dans l'alcool à l'état cristallisé.

Le *sel de baryum*, $C^{48}H^{39}BaO^{10}$ (à 120 degrés), est cristallin. Il est soluble dans 30 parties d'eau froide et dans 23 parties d'eau bouillante; sa solution aqueuse, traversée par un courant de gaz carbonique, précipite du carbonate de baryum, et l'acide organique est régénéré; mais, si l'on fait bouillir le tout, le cholalate de baryum se reproduit.

Le *sel de calcium*, $C^{48}H^{39}CaO^{10}$ (à 120 degrés), est un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel de plomb*, $C^{48}H^{39}PbO^{10}$ (à 120 degrés), cristallise confusément dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{48}H^{39}AgO^{10}$, est gélatineux. Il se dissout dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement à l'état cristallin.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

CLÈVE. — Produits d'oxydation de l'acide cholalique : acide bilianique. *Soc. chim.*, XXXV, 373, 429; XXXVI, 131.

DEMARÇAY. — Acide cholalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXVII, 289.

DESTREM. — Recherches sur l'acide cholalique. *Soc. chim.*, XXXIII, 187.

EGGER. — Oxydation de l'acide cholalique. *Soc. chim.*, XXXIV, 57.

FITTIG et MIELCK. — Action du brome sur l'acide pipérique : acide tétrabromoxyhydropipéronique. *Soc. chim.*, XII, 191; XXII, 393.

GORUP. — Recherches sur l'acide cholique. *Soc. chim.*, XV, 297.

HOPPE. — Pouvoir rotatoire des acides biliaires et de leurs dérivés. *Rép. de chim. pure*, 622 (1863).

— Sur l'analyse de la bile et sur l'acide choloïdique. *Soc. chim.*, I, 60, 61.

HÜFNER. — Chimie de la bile. *Soc. chim.*, XXXIII, 233; XXXVIII, 365.

KÜTSCHEROW. — Oxydation de l'acide cholalique. *Soc. chim.*, XXXIV, 61.

LASSAR-COHN. — Sur l'acide cholalique et ses dérivés. *Soc. chim.* [3], IV, 1164.

LATSCHINOW. — Oxydation de l'acide cholalique. *Soc. chim.*, XIX, 212; XXXIII, 164; XXXIV, 58.

— Acide cholalique et acides gras. *Ibid.*, XXXV, 305, 706. — Acide isocholalque. *Ibid.*, XXXVIII, 262.

— Nouvel acide analogue à l'acide cholalique. *Ibid.*, XLVII, 75; XLIX, 56, 885.

SCHLIEPER. — Oxydation de l'acide cholalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LVIII, 375.

SCHLOSSER et THEYER. — Recherches sur l'acide cholalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, L, 244.

TAPPEINER. — Oxydation de l'acide cholalique. *Soc. chim.*, XXXII, 347; XXXIV, 60.

WEINSTEIN. — Sur les acides hydropipériques. *Soc. chim.*, XLV, 385.

CHAPITRE VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{10}$.

GÉNÉRALITÉS.

Les acides qui répondent à cette formule sont monobasiques ou bibasiques.

Les acides monobasiques peuvent cumuler dans leur molécule une ou deux fonctions différentes; ce sont des alcools, des phénols, des aldéhydes ou des acétones, des éthers, des dérivés méthyléniques, parfois des anhydrides. Ainsi, l'acide daphnétique est triphénolique; l'acide opianique est le dérivé diméthylique de l'acide noropianique : ce dernier étant à la fois un aldéhyde monoatomique et un phénol diatomique, l'acide opianique est un acide phénol-aldéhyde-éther, réunissant ainsi quatre fonctions différentes dans sa molécule; l'acide myristicique est à la fois un éther méthylique et un dérivé méthylénique, à la manière de l'acide pipérique, etc.

Les acides bibasiques sont des alcools ou des phénols, alors que les éléments de l'eau se sont substitués dans les chaînes latérales ou dans le noyau aromatique : les acides phénylmaliques, l'acide benzhydrylacétocarbonique, l'acide benzyltartronique sont des acides bibasiques et des alcools monoatomiques, tandis que les acides oxyuvitiques sont des phénols monoatomiques.

Quelques-uns de ces acides existent dans la nature : l'acide filicique dans la fougère mâle, l'acide plumiérique dans le suc du *Plumiera acutifolia;* la plupart s'obtiennent en décomposant des principes immédiats plus complexes : l'acide myristicique dérive de la myristicine par oxydation, l'acide opianique est un dérivé de la narcotine, l'un des acides oxyphtaliques dérive du juglon, etc.

Quelques-uns ont été obtenus synthétiquement, par exemple l'acide m-oxyuvitique, en faisant réagir le chloroforme sur l'éther acétoacétique sodé, ce qui démontre, pour le dire en passant, qu'il n'y a pas de ligne de démarcation absolue entre les acides de la série grasse et ceux de la série aromatique.

Les acides-phénols dérivent des acides bibasiques $C^{2n}H^{2n-16}O^{8}$, comme les acides-phénols $C^{2n}H^{2n-8}O^{6}$ des acides $C^{2n}H^{2n-8}O^{4}$. On les obtient encore :

1° En traitant les acides amidés $C^{2n}H^{2n-11}(AzH^{2})O^{8}$ par l'acide azoteux. Tel est le cas de l'acide oxyphtalique dérivé de l'acide (v-)amidophtalique :

$$C^{16}H^{5}(AzH^{2})O^{8} + H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{16}H^{6}O^{10};$$

ou en fondant avec la potasse l'acide sulfoné correspondant :

$$C^{16}H^6O^8.S^2O^6 + 5KHO^2 = S^2K^2O^6 + 4H^2O^2 + C^{16}H^3K^3O^{10};$$

2° En oxydant par la potasse fondante des acides-phénols renfermant des chaînes latérales. C'est ainsi que l'acide m-oxy-p-toluique, dans ces conditions, se transforme en acide oxytéréphtalique :

$$C^{14}H^3(C^2H^3)(\underline{H^2O^2})O^6 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})O^8;$$

ou en traitant de la même manière les phénols $C^{2n}H^{2n-6}O^2$ renfermant deux chaînes latérales :

$$C^{12}H^2(C^2H^3)^2(\underline{H^2O^2}) + 6O^2 = 2H^2O^2 + C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})O^8;$$

3° En fixant les éléments de l'acide carbonique sur certains acides-phénols, comme l'acide salicylique disodé, à une température voisine de 300 degrés; ou encore, en chauffant à 170 degrés le sodosalicylate de méthyle avec l'acide carbonique liquide, ce qui fournit l'acide (v-)oxyisophtalique. Si l'on ne chauffe qu'à 150 degrés, on obtient l'éther méthylique correspondant :

$$C^2H^2[C^{14}H^4(\underline{H^2O^2})O^4] + C^2O^4 = C^2H^2[C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})O^8];$$

4° En faisant réagir l'éther acétylacétique sur des phénols polyatomiques. Avec le le pyrogallol, par exemple, on obtient l'anhydride de l'acide dioxy-β-méthylcoumarique :

$$2C^4H^4(C^8H^6O^6) + C^{12}H^6O^6 = H^2O^2 + 2C^4H^4(C^{20}H^{10}O^{10}).$$

Ces acides-phénols sont solides, ordinairement peu solubles dans l'eau. Ils se décomposent à la distillation sèche, ou mieux en présence de la chaux, en gaz carbonique et en phénols; parfois, ils donnent naissance à un composé intermédiaire, un acide-phénol, $C^{2n}H^{2n-8}O^6$. Chauffés avec de l'acide chlorhydrique concentré, un peu au-dessus de 200 degrés, ils se dédoublent de la même manière lorsqu'ils appartiennent aux séries *ortho* ou *para*, comme l'acide (a-)oxyisophtalique, par exemple, qui donne du phénol ordinaire dès la température de 100 degrés :

$$C^{16}H^6O^{10} = 2C^2O^4 + C^{12}H^6O^2.$$

Mais avec l'acide oxytéréphtalique, on obtient du gaz carbonique et de l'acide m-benzoïque. L'acide (s)-oxyisophtalique est très stable, car, chauffé avec de l'acide chlorhydrique à 200 degrés, il ne perd qu'un peu d'acide carbonique; à 330-350 degrés, on obtient de l'acide m-oxybenzoïque, puis du phénol à une température plus élevée ; en un mot, les acides *méta* sont plus stables que leurs isomères.

Les acides *ortho* (hydroxyle et carboxyle voisins) sont en réalité des o-oxy-acides, à la manière de l'acide salicylique; ils donnent avec le chlorure ferrique une coloration rouge plus ou moins foncée.

Les *acides-alcools* bibasiques prennent naissance :

1° Lorsqu'on traite certains acides bibasiques et monoalcooliques par l'amalgame de sodium. Tel est le cas de l'acide benzhydrylacétocarbonique qui se forme dans l'hydrogénation de l'acide benzoylacétocarbonique :

$$C^{20}H^8O^{10} + H^2 = C^{20}H^{10}O^{10};$$

2° En faisant réagir sur les sels sodiques des acides bibasiques $C^{2n}H^{2n-2}O^8$ l'essence d'amandes amères, en présence de l'anhydride acétique; mais il se forme seulement l'anhydride correspondant. Tel est le cas de l'acide phénylitamalique, obtenu à l'état d'anhydride au moyen de l'essence d'amandes amères, du succinate de sodium et de l'anhydride acétique :

$$C^{14}H^6O^2 + C^8H^4Na^2O^8 + C^8H^6O^6 = 2C^4H^3NaO^4 + C^{22}H^{10}O^8.$$

Ces anhydrides donnent les sels correspondants en présence des bases, notamment de l'eau de baryte.

Quelques-uns d'entre eux sont si peu stables qu'on ne les connaît qu'à l'état de sel : dès qu'on cherche à mettre l'acide en liberté, il se dédouble en eau et en anhydride. Exemple : l'acide benzhydrylpropiocarbonique, l'acide γ-phénylbutyro-o-carbonique.

Les acides $C^{2n}H^{2n-10}O^{10}$ appartenant à la série grasse sont à peine connus. Citons l'acide furfuromalonique, qui résulte de l'action du furfurol sur l'acide malonique.

I

ACIDES $C^{16}H^{6}O^{10}$.

I

ACIDE FURFUROMALONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{10} = C^{10}H^{2}O^{2}(C^{6}H^{4}O^{8})$.

Atom... $C^{8}H^{6}O^{5} = CH.CH \,/\!/\, CH.C.CH : C<\begin{smallmatrix}CO^{2}H\\ CO^{2}H\end{smallmatrix}$, avec O reliant les deux premiers carbones du noyau (cycle furanique).

Lorsqu'on fait bouillir, pendant un jour, un mélange équimoléculaire de furfurol et d'éther malonique avec une fois et demie la quantité d'anhydride acétique théoriquement nécessaire, il y a condensation avec élimination d'une molécule d'eau :

$$C^{10}H^{4}O^{4} + 2\,C^{4}H^{4}(C^{6}H^{4}O^{8}) = H^{2}O^{2} + 2\,C^{4}H^{4}(C^{16}H^{6}O^{10}).$$

Le produit de la réaction est versé dans l'eau, puis neutralisé par le carbonate sodique ; il se sépare une huile épaisse, qu'on sèche sur du chlorure de calcium et qui passe à 293 degrés, en se décomposant légèrement.

Saponifié par la potasse alcoolique, cet éther diéthylique est transformé en furfuromalonate de potassium ; on acidifie et on épuise par l'éther; ce dernier, à l'évaporation, laisse comme résidu l'acide libre, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique.

L'acide furfuromalonique est en prismes très solubles dans l'eau, l'éther, l'alcool chaud et l'acide acétique; il est insoluble dans la benzine et le chloroforme. Il fond à 187 degrés; chauffé au-dessus de son point de fusion, il se dédouble en gaz carbonique et acide furfuracrylique :

$$C^{16}H^{6}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{6}.$$

Traité par l'amalgame de sodium, en solution aqueuse, il se convertit en acide furfurylmalonique, $C^{16}H^{8}O^{10}$.

Les sels sont, pour la plupart, très solubles (Marckwald).

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{4}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité blanc, caillebotté, insoluble (M.).

Acide éthylfurfuromalonique.

Équiv... $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{6}O^{10})$.

Atom... $C^{10}H^{10}O^{5} = C^{4}H^{3}O.CH : C<\begin{smallmatrix}CO^{2}.C^{2}H^{5}\\ CO^{2}H.\end{smallmatrix}$

Il se forme toujours seul lorsqu'on chauffe doucement, et pendant peu de temps; l'éther diéthylique avec de la potasse alcoolique en excès.

Dès que la liqueur ne se trouble pas par une affusion d'eau, on acidifie, on ajoute beaucoup d'eau et on épuise par l'éther. On obtient un liquide huileux, qui se solidifie bientôt et qu'on purifie par dissolution dans la benzine chaude.

Cet acide-éther cristallise en grands prismes transparents, jaunâtres, fusibles à 162°,5, fort peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans la ligroïne, assez solubles dans l'eau chaude, la benzine et le chloroforme.

A la distillation, il se dédouble en gaz carbonique et furfuracrylate d'éthyle.

Les *sels alcalins* sont solubles dans l'eau, les autres le sont fort peu.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{9}AgO^{10}$, cristallise à chaud dans l'alcool en fines aiguilles incolores (M.).

II

ACIDE O-(V-)OXYPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{10} = C^{16}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})O^{8}$.

Atom... $C^{8}H^{6}O^{5} = OH.C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

Fig. 340.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on fond à une température peu élevée avec de la potasse l'acide méthoxyorthophtalique; on neutralise par l'acide chlorhydrique, on épuise par l'éther et on fait cristalliser le produit de l'évaporation dans l'eau bouillante (Jacobsen) :

$$C^{16}H^{4}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{8} + H^{2}O^{2} = C^{2}H^{4}O^{2} + C^{16}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})O^{8};$$

2° En fondant avec la potasse caustique et un peu d'eau l'acide γ-sulfophtalique de Comstock (Stokes);

3° En traitant par l'acide azoteux l'acide (v-)amidophtalique (Bernthsen et Semper);

4° Dans l'oxydation du juglon par l'eau oxygénée. On introduit peu à peu le juglon, $C^{20}H^{6}O^{6}$, en poudre fine, dans de l'eau oxygénée, additionnée d'un excès d'alcali; au bout de quelque temps, on acidule la solution foncée par l'acide sulfurique, on filtre et on épuise avec de l'éther; celui-ci, à l'évaporation, laisse un résidu qu'on transforme en un sel acide de potassium, identique avec celui qu'on prépare au moyen de l'acide α-amidophtalique (B. et S.).

L'eau bouillante l'abandonne en prismes courts, épais, solubles dans l'eau,

l'alcool et l'éther, insolubles dans la ligroïne ; il exige 5 parties d'eau à 17 degrés pour se dissoudre ; la solution aqueuse est colorée en rouge cerise par le chlorure ferrique.

Il se transforme facilement en un anhydride, qui fond à 145-148 degrés ; toutefois, une partie se scinde en phénol et en acide carbonique :

$$C^{16}H^{6}O^{10} = 2C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}O^{2}.$$

Chauffé à 200 degrés avec de la résorcine, il donne une fluorescéine, à la manière de l'acide m-oxyphtalique (J.).

La plupart de ses sels sont très solubles.

Le *sel acide de potassium*, $C^{16}H^{5}KO^{10}$, cristallise en aiguilles.

Le *sel de baryum* est en cristaux confus, très solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est également très soluble.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{4}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité blanc, peu soluble dans l'eau bouillante (Stokes).

Anhydride α-oxyphtalique.

Équiv... $C^{16}H^{4}O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{4}O^{4} = OH.C^{6}H^{3}(CO)^{2}O$.

Cet anhydride prend naissance lorsqu'on chauffe avec précaution l'acide oxyphtalique. Il fond à 145-148 degrés (Jacobsen).

Acide méthyl-α-oxyphtalique.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10} = C^{16}H^{4}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = CH^{3}O.\overline{C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}}$.

Obtenu par Jacobsen en oxydant l'acide (v-)-m-oxy-o-toluylméthylique avec le permanganate, en solution alcaline étendue.

Il est en prismes microscopiques, fondant à 160 degrés, en se transformant en anhydride. Il est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, à peine dans la benzine et le chloroforme. Il donne avec les sels ferriques un précipité jaune.

Son sel ammoniacal précipite les sels de baryum, de plomb et d'argent, mais non les sels de cuivre.

L'*anhydride*, $C^{18}H^{6}O^{8}$, en atomes :

$$C^{9}H^{6}O^{4} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}(CO)^{2}O,$$

est en cristaux rayonnés, fusibles à 87 degrés, sublimables en aiguilles (J.).

Acide juglonique.

Équiv... $C^{16}H^4Az^2O^{18} = C^{16}H^2(AzO^4)^2(\underline{H^2O^2})O^8$.
Atom... $C^8H^4Az^2O^9 = OH.C^6H(AzO^2)^2(\underline{CO^2H})^2$.

SYN. — *Acide dinitro-oxyphtalique.*

L'oxydation du juglon au moyen du permanganate le détruit complètement. En employant de l'acide nitrique d'une densité de 1,15, et en chauffant pendant huit à dix heures 1 partie de juglon avec 20 parties d'acide, l'éther enlève, après refroidissement, un dérivé dinitré, l'acide juglonique. En traitant la solution éthérée par l'ammoniaque diluée, il se produit un magma cristallin, qu'on essore et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

L'acide libre est entièrement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, cristallisable en fines aiguilles dans la ligroïne.

Le *sel d'ammonium*, $C^{16}H^2(AzH^4)^2Az^2O^{18}$, est en belles tables, d'un jaune rougeâtre, peu solubles dans l'alcool.

Le *sel de potassium*, qui cristallise facilement, a pour formule $C^{16}H^3KAz^2O^{18}$ (B. et S.).

III

ACIDE M-(A-)OXYPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^6O^{10} = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})O^8$.
Atom... $C^8H^6O^5 = OH.C^6H^3(\underline{CO^2H})^2$.

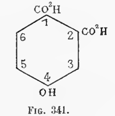


FIG. 341.

Il se forme :

1° Lorsqu'on fait réagir l'acide azoteux, non en excès, sur l'acide (a-)amidophtalique (Baeyer, Miller);

2° En décomposant par l'acide chlorhydrique l'acide (m-)α-méthoxyphtalique (Schall);

3° En fondant avec la potasse caustique l'(a-)o-xylénol (Jacobsen).

Traités par le permanganate, les acides m- et p-sulfamine-o-toluyliques se transforment en acide sulfamine-phtalique, qui se change en acide oxyphtalique avec la potasse fondante (Jacobsen);

4° En chauffant pendant deux heures et demie l'a-sulfonate de sodium avec de la soude, à une température de 175 degrés (Graebe, Ree).

Pour le préparer, Baeyer dissout l'éther amidophtalique, par portions de 10 grammes, dans 400 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu ($D = 1,5$); on décolore au besoin par le noir lavé; on ajoute ensuite, peu à peu, une solution d'azotite de sodium à 25 pour 100, en chauffant d'abord à 60 degrés, puis à 100 degrés lorsque le dégagement gazeux est terminé. L'éther oxyphtalique se sépare sous forme d'un liquide huileux, qu'on fait bouillir avec une lessive de potasse, jusqu'à cessation de tout précipité par l'addition d'un acide. La saponification étant terminée, on neutralise par l'acide acétique et on précipite par l'acétate de plomb basique. Le sel plombique, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré; on concentre et on épuise par l'éther. A l'évaporation, il reste une masse cristalline jaunâtre, formée de tables microscopiques, qu'on purifie par sublimation et redissolution de l'anhydride qui se forme dans ces conditions.

L'acide oxyphtalique, ainsi produit, se dissout dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en lames aiguës, groupées en rosettes, fondant vers 180 degrés en se transformant partiellement en anhydride. 1 partie exige 32 parties d'eau à 10 degrés pour se dissoudre. Il est assez soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, l'acide acétique chaud, à peine dans les hydrocarbures; la benzine le précipite à l'état cristallin de sa solution éthérée. Sa solution aqueuse est colorée en jaune rougeâtre par le chlorure ferrique, et cette coloration persiste à chaud. L'amalgame de sodium le réduit facilement en solution aqueuse.

Chauffé pendant quelques instants, vers 200 degrés, avec de la résorcine, il donne une oxyfluorescéine, qui se dissout dans l'eau avec une fluorescence verdâtre. Sa solution potassique, qui est d'un rouge foncé, donne avec les acides un précipité jaune; cette réaction, qui est fort sensible, est caractéristique.

Les *sels alcalins* et *alcalino-terreux* sont très solubles.

Le *sel ammoniacal* est cristallin; sa solution donne avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc, amorphe.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{4}Ag^{2}O^{10}$, est en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau (B.).

L'*éther diméthylique*, $2C^{2}H^{2}(C^{16}H^{6}O^{10})$, obtenu avec l'esprit de bois et l'acide chlorhydrique, cristallise dans l'eau en tablettes fusibles à 102 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (Ree).

Anhydride oxyphtalique.

Équiv... $C^{16}H^{4}O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{4}O^{4}$.

Il fond à 165-166 degrés et se sublime vers 200-210 degrés en longues aiguilles plumeuses. Il se dissout lentement dans l'eau froide, rapidement à chaud, en reproduisant son générateur. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone, insoluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Chauffé à 160 degrés avec de l'aniline, il donne un dérivé bien cristallisé (B.).

Lorsqu'on le chauffe avec 1 partie d'acide sulfurique et 2 parties de phénol, on obtient une oxyphtaléine phénolique, qui est un peu plus soluble dans l'eau que la phtaléine; sa solution concentrée est rouge dans les alcalis; elle est jaune dans les solutions étendues. La solution concentrée ne laisse passer que les rayons jaunes et rouges; elle présente des bandes d'absorption entre le jaune et le vert. Enfin, elle fournit des dérivés analogues à ceux de la phtaléine dans les mêmes conditions : l'oxyphtaléidine, par exemple, est incolore et se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur bleu violet.

L'*oxyfluorescéine* s'obtient en chauffant à 200 degrés l'anhydride avec la résorcine. Elle ressemble à la fluorescéine, mais sa solution alcaline se distingue de cette dernière en ce que sa fluorescence est très faible; étendue, elle présente une bande d'absorption entre le vert et le bleu. Traitée par le brome, elle engendre un produit analogue à l'éosine, donnant en teinture un ton un peu plus rouge.

L'*oxygalléine* ressemble à la galléine (Baeyer).

Acide méthyloxyphtalique.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10} = C^{16}H^{4}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

Syn. — *Acide méthoxy-o-phtalique.*

Obtenu par Schall en oxydant l'acide p-oxy-o-tol ylméthylique au moyen d'une solution alcaline diluée de permanganate de potassium. Il cristallise dans l'eau en aiguilles étoilées qui fondent à 138-142 degrés; le produit concentré ne fond plus qu'à 93 degrés, qui est aussi le point de fusion de l'acide sublimé, par suite de la transformation de l'acide en anhydride. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans la benzine et le chloroforme; sa solution aqueuse donne un précipité jaune avec le chlorure ferrique. Chauffé sous pression avec l'acide chlorhydrique, il reproduit son générateur; il en est de même avec la potasse fondante.

La solution ammoniacale neutre donne avec le chlorure de baryum un précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau; avec l'acétate de plomb, un précipité floconneux, peu soluble dans l'eau bouillante; on n'obtient rien avec le sulfate de cuivre.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{6}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité blanc, caillebotté, peu soluble.

L'*anhydride*, $C^{18}H^{6}O^{8}$, se sublime en longues aiguilles, fusibles à 93 degrés (Schall).

IV

ACIDE (V-)OXYISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{16}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})O^{8} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{5} + H^{2}O \quad = OH.C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2} + H^{2}O$.

Fig. 342.

Il prend naissance :

1° En fondant avec la potasse l'acide (v-)m-aldéhydosalicylique, ou mieux, en oxydant leur solution aqueuse et alcaline au moyen du permanganate de potassium (Tiemann et Reimer);

2° En attaquant par la potasse en fusion l'acide (v-)sulfamine-isophtalique (Jacobsen):

$$C^{2}H^{2}[C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})O^{4}] + C^{2}O^{4} = C^{2}H^{2}[C^{16}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})O^{8}];$$

3° En chauffant à 170 degrés dans un autoclave un mélange de sodosalicylate de méthyle et d'acide carbonique liquide (Hähle). A 150 degrés, on obtient l'éther monométhylique correspondant ;

4° En faisant réagir sur le phénol un mélange de perchlorure de carbone, $C^{2}Cl^{4}$, et de potasse; il se forme en même temps beaucoup d'acide (a-)oxyisophtalique (Hasse), qu'on sépare par cristallisation fractionnée des sels de baryum;

5° Dans l'oxydation par l'acide chromique, en solution acétique, de l'acétate d'α-naphtol (Miller). L'éther éthylique correspondant prend naissance lorsqu'on attaque l'éther (v-)amidophtalique par l'acide azoteux (M.).

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles flexibles, assez solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 239 degrés (Schall), à 243-244 degrés (T. et R.). Il exige 700 parties d'eau à 24 degrés pour se dissoudre, et 25 à 30 parties seulement à 100 degrés; il est peu soluble dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse est colorée en rouge cerise par le chlorure ferrique; elle possède, comme la solution alcoolique, une fluorescence bleu violacé, qui disparaît en présence d'un excès d'alcali.

Chauffé graduellement, il se transforme en grande partie en acide salicylique, par perte d'acide carbonique :

$$C^{16}H^{6}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{6}.$$

Le *sel de baryum*, qui est peu soluble, est un précipité blanc, granuliforme, caractéristique.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{4}Ag^{2}O^{10}$, est en lamelles minces, microscopiques, à peine solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel acide*, $C^{16}H^5AgO^{10}$, est au contraire fort soluble.

L'éther monométhylique, $C^2H^2(C^{16}H^6O^{10})$, est en aiguilles fusibles à 235 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude; sa solution aqueuse présente une fluorescence bleue et donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge carmin.

Le *sel sodique*, $C^2H^2(C^{16}H^5NaO^{10}) + H^2O^2$, cristallise en fines aiguilles incolores, très solubles dans l'eau (Hähle).

Acide méthyloxyisophtalique.

Équiv... $C^{18}H^8O^{10} = C^{16}H^4(\overline{C^2H^4O^2})O^8$.
Atom... $C^9H^8O^5 \quad = CH^3O.\overline{C^6H^3(CO^2H)^2}$.

Syn. — *Acide β-méthoxy-isophtalique.*

Obtenu par Schall en oxydant par le permanganate l'acide méthyl-o-homosalicylique.

Il cristallise dans l'eau en prismes fusibles à 216-218 degrés, en brunissant et en se sublimant. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé à 110 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en chlorure de méthyle et en acide (v-)oxyisophtalique.

Le *sel d'ammonium* ne précipite pas les sels de baryum, de cuivre et d'argent. L'acétate de plomb donne un précipité blanc, qui cristallise en aiguilles dans l'eau bouillante (Schall).

L'éther diéthylique, $2\,C^4H^4(C^{18}H^8O^{10})$, est un liquide huileux, qui ne peut être distillé sans décomposition (Miller).

V

ACIDE (A)-OXYISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^6O^{10} = C^{16}H^4(\overline{H^2O^2})O^8$.
Atom... $C^9H^6O^5 \quad = OH.\overline{C^6H^3(CO^2H)^2}$.

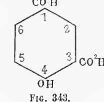


Fig. 343.

Syn. — *Acide o-phénoldicarbonique.*

Il se forme dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on fait passer un courant de gaz carbonique, vers 370-380 degrés, sur du salicylate bisodique (Ost) :

$$C^{14}H^4Na^2O^6 + C^2O^4 = C^{16}H^4Na^2O^{10};$$

2° En petite quantité, accompagné de son isomère l'acide (v-), lorsqu'on

chauffe à 170 degrés le sodosalicylate de méthyle avec de l'acide carbonique liquide (Hähle);

3° En chauffant les p-oxybenzoates alcalins à 280-295 degrés dans un courant de gaz carbonique. Il se fait surtout de l'acide salicylique et un peu d'acide o-phénoltricarbonique (Kupferberg);

4° Dans l'oxydation par le permanganate de l'acide (a-)m-aldéhydosalicylique ou de l'acide m-aldéhydo-p-oxybenzoïque, $C^{16}H^{6}O^{8}$:

$$C^{16}H^{6}O^{8} + O^{2} = C^{16}H^{6}O^{10}.$$

Même réaction avec la potasse fondante (Tiemann et Reimer);

5° En fondant avec la potasse l'(a-)m-xylénol (Jacobsen), l'acide (a-)m-xylolsulfonique (Jacobsen et Remsen), l'acide sulfamine-isophtalique (Remsen, Iles), ou même l'acide benzoïque (Barth et Schreder);

6° Lorsqu'on chauffe l'acide salicylique avec la soude et le perchlorure de carbone, $C^{2}Cl^{4}$, à une température de 120-130 degrés. Il est alors accompagné de son isomère, l'acide (v-)oxyisophtalique (Hasse).

Pour le préparer, Ost chauffe dans un courant de gaz carbonique une molécule de phénate de potassium et trois molécules de phénate sodique; la température, qui est d'abord de 120 à 160 degrés, est ensuite portée pendant deux heures à 300-320 degrés. On le purifie par cristallisation dans l'eau, en présence du noir lavé, ou dans l'acide chlorhydrique étendu.

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, analogues à celles de l'acide salicylique. Ces aiguilles forment souvent des mailles et se croisent sous un angle de 60 degrés, où elles sont accolées suivant leur longueur, le cristal présentant alors un angle rentrant à l'une de ses extrémités. Il fond vers 300 degrés (Ira Remsen), à 305 degrés (Schall, Hähle), mais il commence à se volatiliser dès 200 degrés et surtout vers 270 degrés, en se dédoublant partiellement en gaz carbonique, phénol et acide salicylique (Ost). Il ne se volatilise pas avec la vapeur d'eau.

Il exige environ 5000 parties d'eau à 10 degrés pour se dissoudre, et seulement 158 parties d'eau bouillante; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans le chloroforme. D'après Tiemann et Reimer, il exige 3000 parties d'eau à 24 degrés, et 145 parties à 100 degrés; Jacobsen admet 155-160 parties à 100 degrés. La solution aqueuse est colorée en rouge cerise par le perchlorure de fer.

A la distillation, il se décompose en gaz carbonique, phénol et acide salicylique. Chauffé à 100 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en phénol et gaz carbonique :

$$C^{16}H^{6}O^{10} = 2C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}O^{2}.$$

Le brome ne l'attaque pas à froid; à chaud, avec l'eau de brome, il se sépare de l'acide carbonique et il y a formation de tribromophénol.

Les sels sont solubles dans l'eau, à l'exception de ceux de plomb, de cuivre et d'argent.

Les *sels d'ammonium* et *de potassium*, ainsi que ceux des *métaux terreux*, sont très solubles.

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^4Na^2O^{10} + nAq^6$, est tellement soluble qu'il ne cristallise pas par l'évaporation spontanée de sa solution ; il se dépose en lamelles étroites et allongées lorsqu'on refroidit une solution concentrée.

Les cristaux contiennent plus de la moitié de leur poids d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à l'air, à l'exception de deux molécules qui ne se dégagent que dans le vide et qui sont récupérées à nouveau au contact de l'air (Ost).

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^4Ca^2O^{10}$ (à 100 degrés), est en très petites aiguilles, assez solubles (Iles, Ira Remsen).

Le *sel basique*, $Ca^6(C^{16}H^3O^{10})^2 + 5H^2O^2$, se dépose en petits mamelons, qui ne perdent leur eau de cristallisation que vers 220 degrés ; à cette température, le sel commence à s'altérer.

Il est peu soluble dans l'eau, assez cependant pour que l'acide chlorhydrique produise dans sa solution un précipité d'acide libre. L'acide carbonique le ramène à l'état de sel neutre (Ost).

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^4Ba^2O^{10}$, est en petites aiguilles ou en tables, très solubles dans l'eau.

Le *sel de cadmium*, $C^{16}H^4Cd^2O^{10} + 11\,Aq$, est en petites aiguilles peu distinctes, peu solubles dans l'eau froide (I. et R.).

Le *sel de zinc* cristallise en prismes très solubles (Ost).

Le *sel neutre d'argent*, $C^{16}H^4Ag^2O^{10}$, est un précipité amorphe, qu'on obtient par double décomposition au moyen du sel d'ammonium et du nitrate d'argent.

Le *sel acide*, $C^{16}H^5AgO^{10}$, est en fines aiguilles anhydres, peu solubles dans l'eau froide. On l'obtient en mélangeant des solutions chaudes d'acide libre et de nitrate d'argent (Ost). D'après Iles et Remsen, il ne se formerait que le *sel neutre* dans ces conditions ; le *sel acide* se forme seulement avec le sel d'ammonium et un excès de nitrate d'argent.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^{16}H^6O^{10})$, est en grandes aiguilles plates, fusibles à 96 degrés (Jacobsen).

L'*éther monoéthylique*, $C^4H^4(C^{16}H^6O^{10})$, est en lamelles incolores, clinorhombiques, fusibles à 194-195 degrés.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{16}H^6O^{10})$, obtenu avec l'acide, l'alcool et le gaz chlorhydrique, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 52 degrés, moins solubles dans la soude que dans le carbonate sodique.

Acide (a-)méthyloxyisophtalique.

Équiv... $C^{18}H^8O^{10} = C^{16}H^4(\underline{C^2H^4O^2})O^8$.
Atom... $C^9H^8O^5 = CH^3O.C^6H^3(CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide α-méthoxy-isophtalique.*

Obtenu par Jacobsen en oxydant par le permanganate l'éther (a-)m-xylolméthylique, et par Schall l'acide méthyl-p-homosalicylique.

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 245 degrés (J.), à 261 degrés (S.); l'eau bouillante le laisse déposer en aiguilles disposées en rosettes ou associées sous un angle de 60 degrés.

Le *sel d'ammonium* n'est pas précipité par le chlorure de baryum; il donne avec l'acétate de plomb un précipité insoluble; avec le sulfate de cuivre, un précipité bleu tout à fait insoluble; avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles (S.).

VI

ACIDE (S-)OXYISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^6O^{10} = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})O^8 + 2H^2O^2$.
Atom... $C^8H^6O^5 = OH.C^6H^3(\overline{CO^2H})^2 + 2H^2O$.

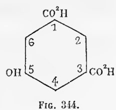


Fig. 344.

Syn. — *Acide γ-oxyisophtalique.*

Il se forme :

1° Lorsqu'on fond avec de la potasse, pendant cinq à six minutes, l'acide γ-sulfo-isophtalique (Heine), ou l'acide rufigallique; dans ce dernier cas, il est accompagné d'acides salicylique et m-oxybenzoïque (Schreder);

2° Lorsqu'on attaque par l'acide azoteux l'(s-)amidoisophtalique (Beyer); ou en faisant bouillir avec de l'eau l'acide γ-diazo-isophtalique (B.).

Il cristallise en aiguilles fusibles à 284-285 degrés (H.), à 288 degrés (L.), en commençant à se sublimer. Il est fort peu soluble, car il exige pour se dissoudre 3280 parties d'eau à 5 degrés (L.); d'après Beyer, il exige 3580 parties d'eau à 5 degrés, 1720 à 15 degrés et 5,4 à 99 degrés. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration jaune ou jaune brun.

Chauffé à 200 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il perd un peu d'acide carbonique; distillé avec de la chaux, à 330-350 degrés, il donne de l'acide m-oxybenzoïque, et du phénol à une température plus élevée.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^4Ba^2O^{10} + 3H^2O^2$, est en aiguilles microscopiques qui, une fois formées, sont peu solubles dans l'eau (S.).

Le *sel de zinc* présente le même caractère lorsqu'il est à l'état cristallin; il est à peu près insoluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $Cu^6(C^{16}H^3O^{10})^2 + 4H^2O^2$, est en poudre cristalline verte, basique.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^4Ag^2O^{10}$, est un précipité blanc, cristallin, à peu près insoluble dans l'eau.

Le *sel acide*, préparé avec l'acide libre et le nitrate d'argent, cristallise en fines aiguilles (H.).

Le *chlorure de calcium* précipite l'acide libre, mais seulement à chaud en présence de l'ammoniaque; il se fait un *précipité tricalcique*.

L'éther diméthylique, $2C^2H^2(C^{16}H^6O^{10})$, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 159-160 degrés (H.).

L'éther diéthylique, $2C^4H^4(C^{16}H^6O^{10})$, est en prismes monocliniques, qui fondent à 103 degrés (H.).

D'après Heine, lorsqu'on prolonge la fusion de la potasse avec l'acide γ-sulfo-isophtalique, ou lorsqu'on soumet à ce traitement l'acide γ-isophtalique pur, une partie du produit se transforme en acide α-oxyisophtalique, fondant au-dessus de 300 degrés et donnant une coloration rouge violet intense avec le perchlorure de fer. C'est là une transposition moléculaire intéressante au point de vue de l'isomérie.

VII

ACIDE OXYTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^6O^{10} = C^{16}H^4(\underline{H^2O^2})O^8$.
Atom... $C^8H^6O^5 = OH.C^6H^3(CO^2H)^2$.

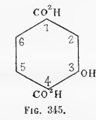


Fig. 345.

Il a été obtenu par Burskhardt en attaquant par l'acide azoteux l'acide amidotéréphtalique. Il se forme encore :

1° Lorsqu'on chauffe à 170 degrés de l'acide carbonique liquide avec du sodo-m-oxybenzoate d'éthyle (Hähle). En traitant le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique, on obtient l'oxytéréphtalate correspondant;

2° En faisant fondre l'acide bromotéréphtalique avec de la potasse caustique (Fischli);

3° En traitant, par le même réactif, le p-xylénol, le carvacrol et le thymol (Jacobsen); l'acide m-oxy-p-toluique (Hall et Remsen); l'acide rufigallique, $C^{28}H^8O^{16}$ (Schreder).

Burckhardt le prépare en dissolvant l'acide amidotéréphtalique dans la soude; on acidifie avec de l'acide sulfurique dilué, on ajoute la quantité théorique de nitrite de potassium et on fait bouillir.

C'est un corps pulvérulent, fort peu soluble dans l'eau bouillante, un peu plus soluble dans l'éther et surtout dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe graduellement, il ne fond pas, mais se sublime partiellement sans décomposition ; à la distillation, avec du sable, il se dédouble en acide carbonique et en phénol ; chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide m-oxybenzoïque et du gaz carbonique, tandis que, par fusion avec la soude, il fournit un peu d'acide m-oxybenzoïque avec beaucoup d'acide benzoïque.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{4}Ba^{2}O^{10} + 7Aq$, cristallise en lamelles assez solubles dans l'eau ; il perd trois équivalents d'eau sous la cloche sulfurique.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{4}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau.

L'*éther diméthylique*, $2C^{2}H^{2}(C^{16}H^{6}O^{10})$, obtenu par l'acide libre, l'esprit de bois et l'acide chlorhydrique, est en aiguilles soyeuses, fusibles à 94 degrés, très solubles dans les alcalis. Sa solution aqueuse est colorée en bleu violacé par le chlorure ferrique.

L'*éther acétyldiméthylique*, $C^{24}H^{12}O^{12}$, en atomes :

$$C^{12}H^{12}O^{6} = C^{2}H^{3}O^{2}.C^{6}H^{3}(CO^{2}.CH^{3})^{2},$$

obtenu au moyen de l'éther précédent et du chlorure d'acétyle, fond à 76 degrés. Il est insoluble dans la soude.

Acide méthyloxytéréphtalique.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10} = C^{16}H^{4}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

Syn. — *Acide méthoxytéréphtalique.*

Obtenu par Schall en oxydant par le permanganate l'acide méthyl-m-homosalicylique. On ajoute à 2 parties de sel 1 partie d'acide dissous dans une lessive étendue de potasse ; on chauffe dans un courant de vapeur d'eau, on détruit l'excès de réactif par l'alcool, on filtre, on concentre et on sursature par l'acide chlorhydrique.

L'acide méthoxytéréphtalique cristallise en petits prismes terminés par des pointements et disposés en rosettes. Il fond à 277-279 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante et surtout dans l'éther.

Le *sel d'ammonium* n'est pas précipité par le chlorure de baryum ; son soluté donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc ; avec le sulfate de cuivre, un précipité bleu vert, peu soluble ; avec l'azotate d'argent, un précipité blanc, qui cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles (Schall).

Acide éthyloxytéréphtalique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10} = C^{16}H^{4}(C^{4}H^{6}O^{2})O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{5} = C^{2}H^{5}O.C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

Obtenu par Paterno et Canzoneri en oxydant par l'acide azotique l'éther éthylique du thymol.

Il fond à 253-254 degrés. Il se dissout à peine dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante, et surtout dans l'éther et la benzine.

Acide dinitro-oxytéréphtalique.

Équiv... $C^{16}H^{4}Az^{2}O^{18} = C^{16}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{10}$.
Atom... $C^{8}H^{4}Az^{2}O^{9} = OH.C^{6}H(AzO^{2})^{2}(CO^{2}H)^{2}$.

Obtenu par Burckhardt en traitant 2 parties d'acide oxytéréphtalique par 15 parties d'acide nitrique fumant, non nitreux, et 22 parties d'acide pyrosulfurique.

Il cristallise dans l'eau en gros cristaux jaune d'or, fusibles à 178 degrés. Il est très soluble dans l'eau et dans l'éther.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{2}Ca^{2}Az^{2}O^{18}$, est jaune, cristallin, peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel de plomb* est une poudre cristalline, fort peu soluble.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{2}Ag^{2}Az^{2}O^{18} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise en prismes rouge sang, solubles dans l'eau (B.).

VIII

ACIDE QUERCIMÉRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{10}$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{5}$.

Acide encore mal connu, signalé dès l'année 1864 par Hlasiwetz et Pfaundler comme un produit de l'action de la potasse sur l'acide quercétique, $C^{30}H^{10}O^{14}$:

$$C^{30}H^{10}O^{14} + O^{2} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. protocatéchique.}} + \underbrace{C^{16}H^{6}O^{10}.}_{\text{Ac. quercimérique.}}$$

Il cristallise en granules ou en petits prismes, peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; ses solutés sont colorés en bleu par le perchlorure de fer; ils précipitent par l'acétate de plomb et réduisent les sels d'argent et de cuivre.

La potasse en fusion le transforme en gaz carbonique et en acide protocatéchique :

$$C^{16}H^{6}O^{10} + O^{2} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{8}.$$

IX

ACIDE NOROPIANIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{10} + 3Aq = C^{16}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(O^{2})(O^{4}) + 3Aq.$
Atom... $C^{8}H^{6}O^{5} + 1\,{}^{1}/_{2}\,H^{2}O = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}(COH).CO^{2}H + 1\,{}^{1}/_{2}H^{2}O.$

$CO^{2}H$ (1), CHO (6), OH (2), OH (3), 5, 4

Fig. 346.

Ce composé, qui est à la fois un acide monobasique, un aldéhyde monoatomique et un phénol diatomique, a été obtenu par Wright en réduisant à chaud par l'acide iodhydrique l'acide opianique, qui est son dérivé diméthylé. Même réaction par l'acide chlorhydrique, qui donne du chlorure de méthyle (Matthiessen) :

$$C^{20}H^{10}O^{10} + 2HCl = 2C^{2}H^{3}Cl + C^{16}H^{6}O^{10}.$$

Toutefois, si l'action est incomplète, on obtient le dérivé monométhylique de l'acide noropianique, $C^{16}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})(O^{2})O^{4}$.

L'acide noropianique est en cristaux hydratés, qui deviennent anhydres à 100 degrés; il fond alors à 171 degrés. Sa solution réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal; elle est colorée en bleu vert par le chlorure ferrique.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc, volumineux.

Acide méthylnoropianique.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10} = C^{6}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{4}.$
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = CH^{3}O.C^{6}H^{2}(OH)(COH).CO^{2}H.$

Obtenu en 1867 par Forster et Matthiessen en chauffant à 100 degrés l'acide opianique avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide iodhydrique :

$$C^{20}H^{10}O^{10} + HCl = C^{2}H^{3}Cl + C^{18}H^{8}O^{10}.$$

C'est à la fois un acide monobasique, un phénol, un aldéhyde et un éther méthylique.

Pour le préparer, on chauffe pendant deux jours, au réfrigérant ascendant, l'acide opianique dissous dans douze fois son poids d'acide chlorhydrique, en faisant passer dans le liquide un courant de gaz chlorhydrique. En évaporant en partie le liquide, il se dépose des cristaux; on les reprend par l'eau, on

neutralise par l'ammoniaque et on précipite par le chlorure de baryum; il se fait d'abord un précipité brun qu'on rejette. En ajoutant alors un excès de chlorure de baryum et de l'ammoniaque, il se fait un nouveau précipité, qu'on décompose par l'acide sulfurique (Prinz).

Il cristallise en longs prismes ou en lamelles nacrées, épaisses et vitreuses, avec de l'eau de cristallisation qui disparaît aisément dans un air sec. A l'état anhydre, il fond à 140-142 degrés (Wegscheider), à 154 degrés (P.). Il est très soluble dans l'eau; sa solution aqueuse est colorée en bleu foncé par le perchlorure de fer.

Il donne avec les bases deux séries de sels, des sels neutres et des sels acides.

Le *sel acide de potassium*, $C^{18}H^{7}KO^{10} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles soyeuses (Wegscheider).

Le *sel neutre de baryum*, $C^{18}H^{6}Ba^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est un précipité gélatineux qu'on obtient en précipitant l'acide par le chlorure de baryum, en présence d'un grand excès d'ammoniaque. Il se transforme peu à peu, par un repos prolongé, en une masse granuliforme.

ACIDE DIMÉTHYLNOROPIANIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10} = C^{16}H^{2}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})^{2}(O^{2})(O^{4})$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{5} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{2}(COH).CO^{2}H$.

SYN. — *Acide opianique.*

L'acide opianique a été découvert par Liebig et Wöhler et décrit pour la première fois par ces savants en 1842. Ils l'ont obtenu en oxydant la narcotine par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique dilué; en 1844, Wöhler l'a étudié de nouveau, ainsi que l'éther opianique. Anderson l'a obtenu, en même temps que l'*opianyle* (méconine), en oxydant la narcotine par l'acide nitrique étendu; Blyth recommande l'emploi du chlorure de platine. Le permanganate de potassium attaque l'hydrastine à froid et le produit de la réaction est l'acide opianique.

L'acide opianique est un acide-aldéhyde et en même temps un éther diméthylique de phénol, comme l'acide hémipinique dont il est l'aldéhyde; il correspond, d'autre part, à un acide aldéhyde-diphénol, l'*acide opianique normal* ou *noropianique;* il constitue, en un mot, l'acide diméthylnoropianique (Prinz).

On le prépare avec la narcotine, d'après le procédé de Wöhler. On dissout la base dans un excès d'acide sulfurique dilué, on chauffe à l'ébullition en ajoutant du peroxyde de manganèse finement pulvérisé, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, en ayant soin que la liqueur reste toujours acide. On filtre le liquide, qui a pris une teinte jaune rougeâtre : par le refroidissement, elle laisse déposer l'acide en petits cristaux jaunes, qu'on décolore dans une dissolution d'hypochlorite de soude, en présence de l'acide chlorhydrique en excès (W.).

L'acide opianique, qui se dépose à l'état incolore par le refroidissement, est purifié par des cristallisations répétées. L'eau mère jaune, dont on a retiré les cristaux, traitée de nouveau par l'acide sulfurique étendu et par le peroxyde de manganèse, fournit encore une nouvelle quantité de produit.

Wegscheider conseille de dissoudre 20 grammes de narcotine dans une dissolution d'acide sulfurique dilué, formée de 300 grammes d'eau et 17 centimètres cubes d'acide sulfurique ; la liqueur étant portée à l'ébullition, on y ajoute vivement 30 grammes de peroxyde de manganèse, on filtre bouillant et l'acide opianique se dépose par le refroidissement à l'état cristallin. On peut le purifier en le dissolvant dans 20 parties d'eau bouillante et en faisant passer dans le soluté, pendant deux ou trois heures, un courant d'acide azoteux, corps qui réagit seulement sur la matière colorante (Prinz).

La narcotine (opianine) se dédouble par oxydation, dans la préparation précédente, en acide opianique et en cotarnine, $C^{24}H^{13}AzO^{6}$:

$$C^{44}H^{23}AzO^{14} + O^{2} = C^{20}H^{10}O^{10} + C^{24}H^{13}AzO^{6}.$$

L'acide opianique cristallise en petits prismes étroits, souvent arborisés et formant ordinairement des réseaux volumineux. Parfaitement pur, il est incolore, à saveur faible et faiblement amère, à réaction légèrement acide. Il fond à 140 degrés, sans perdre d'eau (Wöhler), à 145 degrés (Liebermann et Choynacki), à 150 degrés (Wegscheider). Chauffé à l'air libre, il fume et disparaît en dégageant une odeur aromatique, qui rappelle celle de la vanille et celle que la narcotine répand lorsqu'on la détruit; les vapeurs sont inflammables et brûlent avec une flamme fuligineuse.

Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, car une dissolution, saturée à l'ébullition, se prend en masse par le refroidissement; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on le fond, il reste mou et transparent pendant plusieurs heures, puis il devient opaque, se durcit à la surface, la portion opaque étant insoluble dans l'eau, l'alcool et même les alcalis étendus. Si on le met dans l'eau pendant qu'il est transparent, il devient blanc laiteux à chaud, et l'ébullition le change en une masse blanche, terreuse, dont une légère portion se dissout à chaud, pour se déposer en flocons blancs, formés de petits cristaux microscopiques. Dans cet état, l'acide opianique est insoluble dans l'ammoniaque chaud, et ne se dissout qu'à la longue dans une dissolution de potasse caustique (Wöhler). Chauffé à 160 degrés, il se change en anhydride, $C^{40}H^{18}O^{18}$:

$$2C^{20}H^{10}O^{10} = H^{2}O^{2} + C^{40}H^{18}O^{18}.$$

Il est attaqué à froid par le perchlorure de phosphore; en séparant l'oxychlorure formé et en purifiant le résidu par cristallisation dans le chloroforme, il reste un chlorure que le zinc et l'acide chlorhydrique transforment en méconine, $C^{20}H^{10}O^{8}$ (Prinz). D'ailleurs, l'hydrogène naissant le transforme également en méconine, principe cristallisable de l'opium, qui représente le lactone d'un

acide-alcool-éther, $C^{20}H^{12}O^{10}$, l'*acide méconinique* (acide méconique), générateur véritable de l'acide opianique :

$$C^{20}H^{10}O^{10} + H^2 = H^2O^2 + C^{20}H^{10}O^8.$$

Oxydé par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, l'acide opianique se change en acide hémipinique, $C^{20}H^{10}O^{12}$; la potasse caustique détermine un partage en vertu duquel la méconine et l'acide hémipinique prennent simultanément naissance, ce qui démontre que l'acide opianique joue ici le rôle d'un aldéhyde primaire.

L'acide chlorhydrique dédouble l'acide opianique, en tant que dérivé diméthylique, d'abord en dérivé monométhylique, puis en acide noropianique, $C^{16}H^6O^{10}$ (Mathiessen); même réaction à 100 degrés avec l'acide iodhydrique. Toutefois, avec de l'acide chlorhydrique dilué à 170 degrés, il se forme de l'isovanilline et de l'acide protocatéchique.

L'acide azotique dilué transforme l'acide opianique en acide hémipinique. L'acide concentré le dissout en donnant un liquide rouge, qui passe à une douce chaleur au vert olive, puis laisse déposer un résidu cristallin constituant l'*acide nitro-opianique*, tandis que les eaux mères renferment de l'*acide nitrohémipinique* (P.).

Chauffé avec de l'anhydride acétique et de l'acétate sec de sodium, l'acide opianique se convertit en un dérivé acétylé :

$$C^4H^2O^2(C^{20}H^{10}O^{10}) = C^{24}H^{12}O^{12}.$$

Ce corps, qui fond à 120-121 degrés, est l'*acide acétylopianique* (Kleemann et Liebermann).

Avec l'acide malonique à 100 degrés, en solution acétique, on obtient l'acide méconine-acétique, c'est-à-dire l'anhydride de l'acide opianacétique.

Il donne avec les haloïdes, le chlore et le brome des produits de substitution.

Traité par le perchlorure de phosphore, il fournit un produit brut que l'alcool méthylique convertit en opianate de méthyle vrai à froid, et à chaud en pseudoéther (Wegscheider).

Il se combine avec l'hydroxylamine. Un mélange d'acide opianique, de phénol et d'acide sulfurique se colore en rouge cerise, avec production d'*opiaurine*, $C^{44}H^{18}O^{12}$; d'autres phénols monoatomiques ou diatomiques se comportent d'une manière analogue. A l'ébullition, avec les alcools, il engendre directement des éthers. Distillé avec la chaux sodée, il fournit de la méthylvanilline, $C^{16}H^7(C^2H^3)O^6$, ou aldéhyde diméthylprotocatéchique. Enfin, en raison de sa fonction aldéhydique, il s'unit à l'ammoniaque, à l'hydrogène sulfuré, à l'acide sulfureux, etc., à la manière des aldéhydes.

L'acide opianique se combine à froid avec l'acétone, en présence des alcalis très étendus, pour donner deux combinaisons qu'on peut séparer par cristallisation dans l'alcool.

La première combinaison a pour formule $C^{46}H^{22}O^{18}$:

$$2C^{20}H^{10}O^{10} + C^2H^6O^2 = 2H^2O^2 + C^{46}H^{22}O^{18}.$$

Elle cristallise en fines aiguilles blanches, fusibles à 151 degrés, solubles à l'ébullition dans les alcalis et les carbonates alcalins (Goldschmiedt).

La seconde,

$$C^{20}H^{10}O^{10} + C^6H^6O^2 - H^2O^2 = C^{26}H^{14}O^{10},$$

est en petites aiguilles blanches, fusibles à 117 degrés, se comportant comme les précédentes vis-à-vis des réactifs.

Avec l'acétophénone, on obtient un composé, $C^{36}H^{16}O^{10}$, qui cristallise dans l'alcool en belles lamelles brillantes, fusibles à 127-128 degrés, solubles à l'ébullition dans les alcalis et les carbonates alcalins (G.) :

$$C^{20}H^{10}O^{10} + C^{16}H^8O^2 = H^2O^2 + C^{36}H^{16}O^{10}.$$

Chauffé avec de l'ammoniaque, l'acide opianique fournit un produit que l'acide acétique scinde en deux parties : l'une insoluble, répondant à la formule d'une bi-diméthoxy-m-indolone, 2 ($C^{20}H^9AzO^6$); l'autre, soluble dans l'acide acétique, renfermant une molécule d'hydrogène en plus et présentant des propriétés analogues (Liebermann et Bistrzycki).

En chauffant au bain-marie une solution aqueuse d'acide opianique, de sulfate d'hydrazine et d'acétate de sodium sec, il se fait un produit de condensation, $C^{20}H^{10}Az^2O^6$, en atomes :

$$(CH^3O)^2 : C^6H^2 \left\langle \begin{array}{l} CO\,.\,AzH \\ \quad\ | \\ CH : Az, \end{array} \right.$$

l'*opiazone* ou *diméthoxyphtalazone*.

Ce dérivé cristallise en petites aiguilles fusibles à 162 degrés; il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'acide acétique ; il se dissout également dans l'acide chlorhydrique et les lessives concentrées, mais l'eau le précipite de ces solutions. Il est sans action sur la liqueur de Fehling.

Le *dérivé méthylé*, obtenu avec le sel potassique et l'iodure de méthyle, fond à 138 degrés.

Le *dérivé acétylé* fond à 158-159 degrés (B. et L.).

SELS.

Une dissolution concentrée et bouillante d'acide opianique dissout avec effervescence les carbonates alcalins, ainsi que ceux de baryte, de chaux, de plomb et d'argent, pour former des sels solubles dans l'eau.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^9KO^{10} + 7\,Aq$, est très soluble dans l'eau, qui l'abandonne par évaporation en petits prismes avec sept équivalents d'eau ou en tablettes orthorhombiques, qui ne contiennent que cinq équivalents d'eau de cristallisation. Il cristallise dans l'alcool, liquide dans lequel il est peu soluble, en prismes à cinq équivalents d'eau et en lamelles tricliniques qui ne contiennent qu'une molécule d'eau (Wegscheider).

Le *sel sodique*, $C^{20}H^9NaO^{10} + 3\,H^2O^2$, est en cristaux rayonnés (W.).

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{9}BaO^{10} + H^{2}O^{2}$, qui est très soluble, cristallise en prismes radiés; il est efflorescent et perd à chaud son eau de cristallisation (Wöhler).

D'après Wegscheider, il peut cristalliser avec une molécule d'eau: il est alors en cristaux clinorhombiques, d'un jaune de soufre, ou en aiguilles jaunes, fusibles à 130-140 degrés, retenant trois équivalents d'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^{9}PbO^{10} + H^{2}O^{2}$, est en cristaux brillants, transparents, mamelonnés, peu solubles. Il commence à perdre son eau de cristallisation à 130 degrés; il fond à 150 degrés et se décompose à partir de 186 degrés. A une certaine température, il cristallise en petits prismes soyeux, anhydres, réunis en faisceaux, solubles dans l'alcool (Wöhler).

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{9}AgO^{10} + Aq$, cristallise en prismes transparents et raccourcis, qui offrent toujours une teinte jaune lorsqu'on les examine sous une grande épaisseur, teinte qui semble due à l'action de la lumière. Il perd son eau de cristallisation vers 100 degrés et devient opaque; il fond vers 200 degrés en se décomposant et en donnant naissance à un liquide d'un beau vert foncé à reflets métalliques; celui-ci prend ensuite une teinte d'un rouge foncé, avant de laisser comme résidu de l'argent métallique (Wöhler). L'ébullition avec l'eau l'altère et donne des produits plus ou moins colorés; aussi, vaut-il mieux le préparer en décomposant l'opianate de potassium par le fluorure d'argent; il est alors sous forme d'un précipité amorphe, jaunâtre, qui devient cristallin avec le temps (Wegscheider).

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}(C^{20}H^{10}O^{10})$, obtenu avec le sel d'argent et l'iodure de méthyle, cristallise dans l'alcool en tablettes clinorhombiques, solubles dans les dissolvants usuels, fondant vers 83-85 degrés, pour rester en surfusion jusqu'à la température ordinaire (W.).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{20}H^{10}O^{10})$, est en fins prismes, fusibles à 92 degrés, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther (Anderson).

L'*éther propylique*, $C^{6}H^{6}(C^{20}H^{10}O^{10})$, fond à 103 degrés (L. et K.). Tous ces corps se saponifient facilement dans l'eau bouillante (L. et K.).

Acide propionylopianique.

Équiv... $C^{26}H^{14}O^{12} = C^{6}H^{4}O^{2}(C^{20}H^{10}O^{10})$.

On le prépare comme l'acide acétylopianique, au moyen de l'acide opianique de l'anhydride propionique et de l'acétate de sodium.

Il est en aiguilles, fusibles à 111 degrés (L. et K.).

Acide méconine-acétique.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{12} = C^{20}H^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})O^{8}$.

Atom... $C^{12}H^{12}O^{6} = C^{6}H^{2}(OCH^{3})^{2}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \;>O\\ CH.CH^{2}.CO^{2}H\end{array}\right.$

Cet acide, qui est l'anhydride d'un acide opianacétique, se prépare en chauffant pendant dix heures, au bain-marie, un mélange de 3 parties d'acide opianique,

2 parties d'acide acétique, 1,5 partie d'acide malonique et autant d'acétate de sodium. Il se dégage de l'acide carbonique et il se dépose par le refroidissement des aiguilles brillantes, fusibles à 167 degrés (L. et K.).

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{11}CaO^{12}$, et le *sel d'argent*, $C^{24}H^{11}AgO^{12}$, sont des corps cristallisés.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{24}H^{12}O^{12})$, fond à 124 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{24}H^{12}O^{12})$, est en lamelles fusibles à 82°,5, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther (L. et K.).

Chauffé avec de l'eau de baryte en excès, l'acide libre fixe une molécule d'eau et se convertit en *opianylacétate de baryum*, $C^{24}H^{13}BaO^{14}$, sel qui cristallise en aiguilles brillantes.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{12}Ag^2O^{14}$, est un précipité blanc cristallin, que l'iodure de méthyle convertit en éther méthylique.

L'*acide opianylacétique*, $C^{23}H^{14}O^{14}$, ne paraît pas pouvoir exister à l'état libre: la décomposition de ses sels ne fournit que son anhydride (L. et K.).

Anhydride opianique.

Équiv... $C^{40}H^{18}O^{18} = C^{20}H^8O^8(C^{20}H^{10}O^{10})$.
Atom... $C^{20}H^9O^9$.

Il prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide opianique à 180-190 degrés (Wright et Mathiessen). Liebermann l'obtient en chauffant l'acide pendant deux heures dans un courant d'air sec; il admet son identité avec le *triopianide* de Wegscheider, obtenu à une température de 180-190 degrés.

Il cristallise dans l'acétone en aiguilles fusibles à 234 degrés (L.), à 227 degrès (W.). Il est insoluble dans l'eau froide et dans les alcalis, très soluble dans l'éther, l'alcool et l'esprit de bois à chaud, le chloroforme, l'éther acétique, etc. A l'ébullition, la lessive de potasse le convertit en acide opianique, tandis que la potasse en fusion le dédouble en méconine et acide hémipinique; avec le brome, il fournit de l'acide bromopianique. Il se dissout sans altération à froid dans l'acide azotique concentré, tandis que le mélange nitro-sulfurique le change en acide opianique mononitré (W.).

Acide chloropianique.

Équiv... $C^{20}H^9ClO^{10} = C^{16}HCl(\underline{C^2H^4O^2})^2(O^2)(O^4)$.
Atom... $C^{10}H^9ClO^5 = (CH^3O)^2.\overline{C^6HCl}(COH).CO^2H$.

Une solution chlorhydrique chaude d'acide opianique, additionnée peu à peu de chlorate de potassium, laisse déposer ce dérivé chloré sous forme de flocons blancs, formés d'aiguilles blanches, fusibles à 206 degrés (Prinz).

L'acide monochloropianique donne avec les bases des sels bien cristallisés.

Acide bromopianique.

Équiv... $C^{20}H^{9}BrO^{10} = C^{16}HBr(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}(O^{2})(O^{4})$.
Atom... $C^{10}H^{9}BrO^{5} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}HBr(CHO).CO^{2}H$.

Ce dérivé qu'on obtient avec l'eau de brome, l'acide opianique ou l'anhydride (W.), cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 192 degrés (P.), à 204 degrés (W.). Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, insoluble dans la ligroïne.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{8}BaBrO^{10} + Aq$, est en cristaux confus, peu solubles.

Acide nitroso-opianique.

Équiv... $C^{20}H^{9}AzO^{12} = C^{20}H^{9}(AzO^{2})O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{9}AzO^{6} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H(AzO)(CHO).CO^{2}H$.

On dissout 1 partie de sodium dans 12 parties d'alcool méthylique et on ajoute 1 partie d'acide nitro-opianique. On abandonne le tout à une température de 50-60 degrés, jusqu'à ce qu'il commence à se déposer des cristaux. En ajoutant de l'eau pour redissoudre le tout et en acidulant, l'acide nitrosé se précipite. Il ne reste plus qu'à le purifier par cristallisation dans l'eau bouillante (Kleemann).

Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 175-176 degrés, peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool, se décomposant vers 250 degrés. Il ne reproduit pas son générateur sous l'influence des oxydants.

Réduit à chaud par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, il fournit le chlorhydrate d'*acide amido-opianique*, $C^{20}H^{9}(AzH^{2})O^{10}$, que l'eau dissocie en mettant l'acide amidé en liberté. Cet acide, qui se décompose au-dessous de 220 degrés, donne une solution ammoniacale neutre, que le chlorure ferrique colore en vert ; mais la coloration est instable.

Acide nitro-opianique.

Équiv... $C^{20}H^{9}AzO^{14} = C^{20}H^{9}(AzO^{4})O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{9}AzO^{7} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H(AzO^{2})(CHO).CO^{2}H$.

Obtenu par Prinz en dissolvant l'acide opianique dans l'acide azotique concentré et en chauffant modérément; au bout d'une heure, le tout se prend en une masse cristalline jaune, qu'on lave avec un peu d'eau froide et qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante.

Il se dépose par le refroidissement en prismes jaunes, fusibles à 166 degrés (P.). Il décompose les carbonates en formant des sels bien cristallisés.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{8}KAzO^{14} + 3H^{2}O^{2}$, est en prismes durs, assez volumineux.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{8}BaAzO^{14}+3\,Aq$, cristallise en aiguilles jaunes (P.).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{20}H^{9}AzO^{14})$, obtenu au moyen de l'alcool absolu et du gaz chlorhydrique, cristallise dans le sulfure de carbone en aiguilles fusibles à 96 degrés, solubles dans l'éther et la benzine chaude (P.).

Acide anilido-opianique.

Équiv... $C^{32}H^{15}AzO^{8} = C^{20}H^{8}O^{8}(C^{12}H^{7}Az)$.
Atom... $C^{16}H^{15}AzO^{4} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{2}(CO^{2}H).CH:Az.C^{6}H^{5}$.

On porte à l'ébullition, pendant dix minutes, un mélange d'acide opianique et d'aniline, en solution acétique.

Il se dépose par le refroidissement en lamelles blanches, fusibles à 186-187 degrés. Les alcalis et les acides dilués ne l'attaquent pas sensiblement, mais ils se dédoublent en des générateurs lorsqu'ils sont concentrés (Liebermann).

Acide anilido-nitro-opianique.

Équiv... $C^{32}H^{14}Az^{2}O^{12} = C^{20}H^{7}(AzO^{4})O^{6}[C^{12}H^{7}Az]$.
Atom... $C^{16}H^{14}Az^{2}O^{6} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H(AzO^{2})(CO^{2}H).CH:Az.C^{6}H^{5}$.

Obtenu par Liebermann au moyen de l'acide nitré, de l'aniline et de l'acide acétique.

Il cristallise en belles aiguilles jaunes, fusibles à 183-184 degrés.

Le *sel de potassium*, $C^{32}H^{13}KAz^{2}O^{12}$ (à 105 degrés), est en lamelles jaunes.

X

ACIDE ISONOROPIANIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{10} = C^{16}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{5} = (OH)^{2}.\overline{C^{6}H^{2}}(CHO).CO^{2}H$.

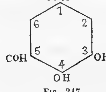


Fig. 347.

Syn. — *Acide aldéhydoprotocatéchique.*

Il a été obtenu par Tiemann et Mendelson en prenant pour point de départ son dérivé monométhylique, l'acide aldéhydovanillique. On chauffe 1 partie de ce dernier en tubes scellés à 170-180 degrés, avec 20 centimètres cubes d'acide

chlorhydrique fumant, étendu de 30 centimètres cubes d'eau. Si on chauffe à une température inférieure, le dédoublement est incomplet, et, si la température est plus élevée, il se fait des produits noirs, résineux; de toute façon, il se fait un peu de ces produits et une portion de l'acide n'est pas attaquée. On agite la solution filtrée avec de l'éther, on évapore et on reprend par la benzine bouillante, qui laisse de côté une petite quantité d'acide protocatéchique. Par le refroidissement, il se dépose des flocons blancs, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il se dépose par le refroidissement en aiguilles jaunâtres, fondant vers 240 degrés en se décomposant. Il est assez soluble dans l'eau, mais surtout dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

La solution aqueuse est colorée en jaune par les alcalis, quelquefois en jaune rougeâtre, mais jamais en pourpre, comme l'acide quercimérique; elle est colorée en vert foncé par le chlorure ferrique, coloration qui passe brusquement au rouge violet en présence de la soude; elle réduit la liqueur de Fehling à l'ébullition, et à froid le nitrate d'argent ammoniacal, mais non le nitrate d'argent seul.

Acide aldéhydovanillique.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10} = C^{16}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})(\overline{C^{2}H^{4}O^{2}})(O^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = (CH^{3}O).C^{6}H^{2}(OH)(COH).CO^{2}H$.

CO^2H (1), 6, 2, COH (5), (3) OCH^3, OH (4)

Fig. 348.

Syn. — *Acide isométhylnoropianique.*

Tiemann et Mendelsohn ont démontré que l'acide vanillique de Tiemann ou acide méthylprotocatéchique,

$$C^{16}H^{8}O^{8} = C^{14}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})(C^{2}H^{4}O^{2})O^{4},$$

fournit de l'acide aldéhydovanillique, ainsi que de la vanilline, par l'action du chloroforme, en présence d'un alcali, et que l'acide p-oxybenzoïque donne de l'aldéhyde p-oxybenzoïque et de l'acide o-aldéhydobenzoïque dans les mêmes circonstances. Ils ont conclu de cette analogie que le groupe aldéhydique prend la position *ortho* par rapport au groupement phénolique, ce dernier occupant la position *para* relativement au carboxyle (CO^2H). Cette prévision a été confirmée par l'expérience.

On chauffe, pendant cinq à six heures, au réfrigérant ascendant, une molécule d'acide vanillique avec une molécule de chloroforme et cinq molécules de soude dissoute dans deux fois son poids d'eau; on reprend le tout par l'eau et

on acidule par de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une combinaison peu soluble et un soluté qui contient de la vanilline.

Le produit peu soluble, dissous dans l'éther et agité avec une solution de bisulfite sodique, cède à ce véhicule une combinaison beaucoup moins soluble dans l'eau que la vanilline. On décompose la combinaison avec le bisulfite par l'acide sulfurique étendu et on agite avec de l'éther. A l'évaporation, il reste un résidu qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

L'acide aldéhydovanillique cristallise en aiguilles soyeuses, jaunâtres, fusibles à 221-222 degrés ; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse réduit à chaud la liqueur de Fehling et donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge violet.

Il forme avec les bases des sels neutres et des sels basiques.

Les *sels alcalins* sont très solubles. Leurs solutions sont jaunes et donnent des précipités peu solubles, sans doute des sels basiques, avec les chlorures de baryum et de calcium.

Le *sel de plomb* est cristallin.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert, qui se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur verte.

Le *sel d'argent* est un précipité jaune, qui se réduit à l'ébullition.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{18}H^8O^{10})$, en atomes :

$$C^{10}H^{10}O^5 = C^9H^7O^5CH^3,$$

se prépare en faisant digérer, à 100 degrés, une molécule d'acide libre avec deux molécules de potasse dissoute dans l'alcool méthylique et un excès d'éther méthyliodhydrique. On sépare l'iodure de potassium, on chasse l'excès d'éther et d'alcool méthylique, on ajoute de l'eau et on épuise par l'éther ordinaire. Ce dernier s'empare de l'aldéhydovanillate de méthyle phénolique et du méthylaldéhydovanillate de méthyle : le premier, soluble dans les alcalis, est enlevé à l'éther lorsqu'on l'agite avec une solution étendue de potasse, tandis que le second reste en dissolution dans l'éther.

L'aldéhydovanillate méthylique est précipité de sa solution alcaline par l'acide sulfurique en flocons formés d'aiguilles jaunes. Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, il fond à 134-135 degrés. Il est saponifié par la lessive de potasse bouillante, avec formation d'acétovanillate de potassium (T. et M.).

Acide isopianique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10} = C^{16}H^2(\underline{C^2H^4O^2})^2(O^2)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^5 = (CH^3O)^2.C^6H^2(COH).CO^2H$.

SYN. — *Acide méthylaldéhydovanillique.*

On l'obtient en saponifiant son éther méthylique par la potasse.

Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles incolores, fusibles à 210-211 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Les *sels alcalins*, qui sont solubles, ne donnent pas de précipités avec les chlorures de calcium et de baryum.

Le *sel de plomb* est un précipité dense, cristallin.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert, qui se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur bleue.

Le *sel d'argent* se dissout dans l'eau bouillante sans décomposition (T. et M.).

L'éther méthylique, $C^2H^2(C^{20}H^{10}O^{10})$, en atomes :

$$C^{22}H^{12}O^{10} = C^{10}O^{9}O^{10}.C^2H^3,$$

méthylaldéhydovanillate de méthyle ou isopionate de méthyle, se sépare de sa solution éthérée sous forme d'un liquide huileux, qui se concrète bientôt. L'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles feutrées, qui fondent à 98-99 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud (T. et M.).

XI

ACIDE DIOXYBENZOYLCARBONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^6O^{10} = C^{16}H^2\underline{(H^2O^2)}^2.O^2.O^4.$

Atom... $C^8H^6O^5 = (OH)^2.C^6H^3.CO.CO^2H.$

Fig. 349.

Le dérivé diméthylé, acide diméthoxylbenzoylcarbonique, $C^{16}H^2\underline{(C^2H^4O^2)}^2O^6$, en atomes :

$$C^{10}H^{10}O^5 = (CH^3O^2).C^6H^3.C^2O^3H,$$

prend naissance, en même temps que l'acide vératrique (acide diméthylprotocatéchique), lorsqu'on oxyde à 80-90 degrés le méthyl-eugénol avec le permanganate de potassium. L'eau mère de l'acide vératrique l'abandonne par concentration sous forme d'une huile qui se prend par le repos en prismes aplatis et hydratés ; on sèche ces cristaux dans le vide, puis à 100 degrés, et on les fait cristalliser dans de la benzine, qui, si elle est bien sèche, les abandonne en fines aiguilles incolores. S'il y a de l'eau en présence, il se dépose de grandes tables prismatiques, transparentes, qui s'effleurissent rapidement à l'air. L'hydrate fond à 100 degrés, l'acide sec ne fond plus qu'à 138-139 degrés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, d'où il se sépare d'abord à l'état oléagi-

neux. L'acide sulfurique le colore en rouge et le dissout ensuite avec une coloration jaune rouge.

Il fournit à l'oxydation de l'acide vératrique, et de l'acide protocatéchique lorsqu'on le fond avec de la potasse caustique.

Les *sels alcalins* sont cristallisables. Ceux de *potassium* et de *sodium* sont peu solubles dans un excès d'alcali.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc, cristallin, peu soluble.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc (Tiemann et Matsmoto).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{16}H^6O^{10}$.

Anderson. — Action de l'acide nitrique sur la narcotine. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIX, 242.

Baeyer. — Sur un acide oxyphtalique. *Soc. chim.*, XXIX, 267. — Anhydride oxyphtalique. *Ibid.*, 269.

— Transformation de l'acide β-phtalique sulfuré en acide oxyphtalique. *Ibid.*, XLV, 816.

Barth et Schreder. — Fusion de l'acide benzoïque avec la potasse : acide α-oxyisophtalique. *Soc. chim.*, XXXIX, 474.

Bernthsen et Semper. — Constitution du juglon et sa transformation en acide a-oxyphtalique. *Soc. chim.*, XLVIII, 312.

Beyer. — Dérivés de l'acide isophtalique : acide γ-oxyisophtalique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 315.

Blyth. — Sur l'oxydation de la narcotine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, L, 37.

Burckardt. — Sur l'acide amidotéréphtalique et l'acide téréphtalique. *Deuts. chem. Gesells.*, X, 145.

Canzoneri et Paterno. — Dérivés de l'acide oxytéréphtalique. *Jahresb. der Chem.*, 519 (1879).

Fischli. — Acide téréphtalique bromé et acide oxytéréphtalique. *Soc. chim.*, XXXIII, 311.

Forster et Matthiessen. — Action des acides iodhydrique et chlorhydrique sur l'acide opianique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXII, 238. — *Soc. chim.*, X, 52.

Goldschmiedt. — Recherches sur l'acide opianique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 382.

Hähle. — Nouveau procédé de préparation des acides phénol-dicarboniques. *Soc. chim.* [3], VI, 875.

Hall et Remsen. — Oxydation du cymène-sulfamide. *Soc. chim.*, XXXIII, 217.

Hlasiwetz et Pfaundler. — Acides quercétique et quercimérique. *Soc. chim.*, IV, 147.

Hasse. — Action du perchlorure de carbone sur les phénols substitués. *Soc. chim.*, XXX, 294.

Heine. — Acide γ-sulfo-isophtalique et oxyacide correspondant. *Soc. chim.*, XXXV, 191.

Jacobsen. — Sur les acides oxytoluique et oxyphtalique. *Soc. chim.*, XXX, 451 ; XXXI, 382.

— Acide oxytéréphtalique. *Ibid.*, XLII, 187.

Kleemann. — Réduction de l'acide nitro-opianique. *Soc. chim.*, XLVIII, 577.

Kleemann et Liebermann. — Éthérification de l'acide opianique. *Soc. chim.*, XLVIII, 578.

— Dérivés de l'acide opianique. *Ibid.*, XLVII, 706.

Kupferberg. — Transformation de l'acide p-oxybenzoïque en acide salicylique. *Soc. chim.*, XXVII, 65.

— Contribution à l'histoire des acides oxybenzoïques. *Ibid.*, XXXI, 573.

Liebermann et Bistrzycki. — Dérivés de l'acide opianique. *Soc. chim.*, XLVII, 704.

Lönnies. — Sur l'acide γ-isosulfophtalique et l'acide γ-oxyisophtalique. *Soc. chim.*, XXXV, 392.

Malvern, Iles et Remsen. — Action de l'ammoniaque et de l'hydrazine sur l'acide opianique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 1002.

— Sur un nouveau mode de formation de l'acide α-oxyisophtalique. *Soc. chim.*, XXXI, 384.

Marckwald. — Sur l'acide furfuromalonique. *Soc. chim.* [3], II, 127.

Miller (O.). — Sur un acide nitrophtalique isomérique. *Soc. chim.*, XXX, 462.

— Sur l'éther éthylique neutre de l'acide nitrophtalique et sur l'acide oxyphtalique de Baeyer. *Ibid.*, XXXII, 93.

Ost. — Sur l'acide α-oxyphtalique. *Soc. chim.*, XXXVII, 182

OST. — Synthèses d'acides polybasiques au moyen de l'acide carbonique et de l'acide salicylique. *Ibid.*, XXVIII, 125.
PRINZ. — Acide opianique et dérivés. *Soc. chim.*, XXXVII, 376.
REE. — Acide β-sulfophtalique, oxyphtalique et β-chlorophtalique. *Soc. chim.*, XLVII, 532.
SCHALL. — Sur les acides oxytoluiques dérivés des trois crésylols isomériques et sur leur oxydation en acides oxyphtaliques. *Soc. chim.*, XXXII, 578.
SCHREDER. — Sur quelques produits de transformation de l'acide rufigallique. *Soc. chim.*, XXXV, 703.
STOKES. — Sulfidine phtalique : acide oxyphtalique. *Soc. chim.*, XLV, 273.
TIEMANN et MATSMOTO. — Sur l'acide diméthyloxybenzoyle-carbonique appartenant à la série protocatéchique et sur ses relations avec l'acide α-homovératrique. *Soc. chim.*, XXX, 378.
TIEMANN et MENDELSOHN. — Préparation d'isomères des acides hémipinique, opianique et quercimérique. *Soc. chim.*, XXIX, 58.
TIEMANN et REIMER. — Sur les acides o et p-aldéhydosalicyliques et sur leur transformation en acides phénol-dicarboniques. *Soc. chim.*, XXX, 289.
WEGSCHEIDER. — Dérivés et constitution des acides opianique et hémipinique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 459; XL, 242.
— Éthérification de l'acide opianique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 175.
WILL et FREUND. — Transformation de l'hydrastine en acide opianique. *Soc. chim.*, XLVII, 266.
WÖHLER. — Recherches sur la narcotine et ses dérivés : acide opianique. *Ann. chim. et phys.* [3], XII, 230.
WÖHLER et LIEBIG. — Acide opianique. *Gott. gelerhrt. Anz.*, 1377 (1842).

II

ACIDES $C^{18}H^8O^{10}$.

I

ACIDE MYRISTIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^{10} = C^{14}H^2(\underline{C^2H^4O^4})(\underline{C^2H^4O^2})O^4$.
Atom... $C^9H^8O^5 = CH^3O.C^6H^2(CH^2.O^2).CO^2H$.

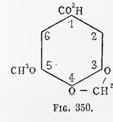


FIG. 350.

La *myristicine*, $C^{24}H^{14}O^6$, extraite de l'huile de macis, fournit à l'oxydation un aldéhyde, $C^{18}H^8O^8$, et un acide, $C^{18}H^8O^{10}$, l'acide myristique.

On ajoute 4 grammes de permanganate de potassium pulvérisé à 3 grammes de myristicine fondue et on pulvérise la masse solidifiée; on l'introduit, par petites portions, dans de l'eau maintenue à 90-100 degrés; on fait bouillir et on filtre.

Par le refroidissement, l'aldéhyde se dépose en aiguilles blanches, fusibles à 130 degrés, bouillant à 290-295 degrés; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, donne des combinaisons cristallisées avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine.

La solution aqueuse, qui a laissé déposer l'aldéhyde, fournit un abondant précipité floconneux lorsqu'on la traite par l'acide phosphorique.

Il cristallise dans l'eau chaude en magnifiques aiguilles jaunes, fusibles à 208-210 degrés, bouillant au-dessus de 300 degrés. Traité par l'acide iodhydrique, il perd le groupe oxyméthyle.

Lorsqu'on chauffe, pendant trois heures, 5 grammes d'acide myristicique en tubes scellés, à 140 degrés, avec 1 gramme de phosphore et 10 centimètres cubes d'acide iodhydrique concentré, et qu'on étend d'eau après filtration, l'éther enlève un corps qui cristallise par évaporation, dont les cristaux possèdent la composition et toutes les propriétés de l'acide gallique.

L'acide myristicique, comme la myristine et l'acide gallique, dérive donc du pyrogallol, $C^{12}(H^2O^2)^3$, par des substitutions méthylique et méthylénique (Semmler).

En solution acétique, il fixe le brome et donne un précipité abondant qui cristallise en fines aiguilles, fusibles à 159-160 degrés, répondant à la formule d'un méthylméthylène-tribromopyrogallol, $C^{16}H^5Br^3O^6$.

II

ACIDE OO-OXYUVITIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^{10} = C^{18}H^6(\underline{H^2O^2})(O^4)(O^4)$.

Atom... $C^9H^8O^5 = OH.C^6H^2(CH^3)(CO^2H)^2$.

FIG. 351.

Jacobsen a démontré que l'acide oxymésitylénique de Fittig et Hoogerwerff, $C^{18}H^{10}O^6$, s'oxyde par fusion avec la potasse : en prolongeant la fusion, on obtient d'abord de l'acide oxyuvitique, puis de l'acide trimésique; on arrive au même résultat avec le mésitol symétrique, $C^{18}H^{12}O^2$:

$$C^{18}H^{12}O^2 + 6O^2 = 2H^2O^2 + C^{18}H^8O^{10}.$$

Les acides formés sont distillés avec de l'eau, tant qu'il passe des produits volatils; on agite le résidu avec du carbonate de baryum, on évapore la solu-

tion filtrée et on reprend le résidu par l'eau froide, qui laisse de côté l'oxytrimésate barytique, tandis que l'oxyuvitate passe dans le soluté.

L'acide oo-oxyuvitique cristallise dans l'eau en longues aiguilles, qui se ramollissent et se décomposent partiellement entre 225 et 235 degrés. 100 parties d'eau à 12 degrés n'en prennent que 0,13 et 5,2 à l'ébullition. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans le chloroforme et les carbures d'hydrogène. Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge cerise prononcée. Chauffé à 200 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en gaz carbonique et en p-crésol, $C^{14}H^8O^2$ (Jacobsen).

Le *sel de baryum* est très soluble dans l'eau.

Le *sel de cadmium* est cristallin, peu soluble dans l'eau froide.

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{18}H^8O^{10})$, en atomes :

$$C^{11}H^{12}O^5 = C^9H^6O^5(CH^3)^2,$$

se prépare au moyen de l'acide libre, de l'esprit de bois et du gaz chlorhydrique. Il est en longues aiguilles fusibles à 79 degrés, insolubles dans l'eau, mais volatiles dans la vapeur d'eau (J.).

III

ACIDE OP-(α-)OXYUVITIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^{10} = C^{18}H^6(\underline{H^2O^2})(O^4)(O^4)$.

Atom... $C^9H^8O^5 = OH.C^6H^2(CH^3)(CO^2H)$.

CO²H 1 2 6 3 CO²H 5 CH³ 4 OH

Fig. 352.

Il a été obtenu d'abord par Böttinger en traitant l'acide α-amido-uvitique par l'acide nitreux, puis par Jacobsen, par Hall et Remsen, en attaquant par la potasse fondante l'acide sulfo-uvitique ou l'acide sulfamine-uvitique.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles peu solubles dans l'eau, à peine dans la benzine bouillante, la ligroïne et le chloroforme ; il est très soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther ; sa solution aqueuse est colorée en rouge violet par le perchlorure de fer.

Chauffé avec précaution, il peut être sublimé. Il fond à 294-295 degrés (R. et H.) ; d'après Jacobsen, il commence à se ramollir vers 280 degrés et fond à

290 degrés, en se décomposant. Chauffé en vase clos à 200 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il se scinde en acide carbonique et en o-crésol.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^7Ba^2O^{10}$, se sépare de sa solution concentrée sous forme d'une masse gélatineuse, mamelonnée.

Le *sel acide de calcium*, $C^{18}H^6CaO^{10} + H^2O^2$, est en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau froide. L'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en amas mamelonnés, formés de très petites aiguilles.

Le *sel neutre*, $C^{18}H^6Ca^2O^{10} + 2H^2O^2$, est une masse cristalline, molle, formée de petites aiguilles qui se transforment peu à peu en cristaux volumineux, transparents (J.). Il peut retenir quatre molécules d'eau (R. et H.).

Il existe aussi un *sel basique*, amorphe, à peine soluble, ayant pour formule :

$$Ca^6(C^{18}H^5O^{10})^2.$$

Le *sel neutre de sodium*, qui cristallise en aiguilles microscopiques très solubles, présente les caractères suivants avec les réactifs :

Chlorure ferrique : coloration rouge cerise ou précipité brun, suivant la concentration.

Sulfate de cuivre : précipité amorphe, vert pomme.

Sulfate de zinc : à chaud, précipité qui se redissout par le refroidissement.

Sulfate de cadmium : précipité cristallin, soluble à chaud.

Azotate de mercure : précipité insoluble.

Azotate d'argent : précipité gélatineux, que l'eau bouillante dissout et abandonne par le refroidissement en aiguilles aplaties.

Acétate de plomb : précipité blanc, floconneux, soluble dans l'acide acétique.

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{18}H^8O^{10})$, cristallise dans l'alcool faible en grandes aiguilles qui fondent à 128 degrés (J.).

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{18}H^8O^{10})$, qui fond à basse température, est assez soluble dans l'eau.

L'*éther monoéthylique*, $C^4H^4(C^{18}H^8O^{10}) + H^2O^2$, cristallise en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau; il colore le chlorure ferrique en rouge pourpre.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^{11}CaO^{10}$ (à 100 degrés), est en fines aiguilles, fort peu solubles dans l'eau chaude (J.).

IV

ACIDE β-OXYUVITIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^{10} = C^{18}H^6(\underline{H^2O^2})(O^4)(O^4)$.

Atom... $C^9H^8O^5 = OH.C^6H^2(CH^3)(CO^2H)^2$.

En transformant, par la méthode de Griess, les deux acides nitro-uvitiques, Böttinger a obtenu deux acides oxyuvitiques isomériques, α et β.

L'acide β, toujours peu abondant, cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 220 degrés; il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude; il est assez soluble dans le chloroforme bouillant, insoluble dans la benzine et la ligroïne.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^6Ag^2O^{10}$, est en prismes courts, très peu solubles dans l'eau bouillante (B.).

Jacobsen pense que cet acide β n'est autre chose que l'acide oo-oxyuvitique.

V

ACIDE M-OXYUVITIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^{10} = C^{18}H^6(\underline{H^2O^2})(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^9H^8O^5 = OH.C^6H^2(CH^3)(CO^2H)^2$.

Fig. 353.

Il a été préparé synthétiquement à l'état d'éther, dès l'année 1874, par Oppenheim et Pfaff en faisant réagir le chloroforme sur l'éther acétoacétique sodé. Il s'en forme encore avec le chloral, le perchlorure de carbone, l'éther trichloracétique :

$$2C^4H^4(C^8H^6O^6) + C^2HCl^3 = 3HCl + H^2O^2 + 2C^4H^4(C^{18}H^8O^{10}).$$

On fait réagir sur un mélange d'éther sodacétique et d'éther acétique une quantité de chloroforme correspondant au poids du sodium employé. Il s'établit une vive réaction, qu'il faut d'abord modérer en refroidissant la cornue, et qu'on termine en chauffant au bain-marie. L'éther produit, non distillable, étant saponifié par la soude, donne finalement, après solution par l'acide chlorhydrique, l'acide m-oxyuvitique. On le purifie par cristallisation dans l'eau.

Il se dépose en aiguilles minces, soyeuses, incolores, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge violacé. Il fond vers 290 degrés, en se décomposant.

Oxydé par le mélange chromique ou par le permanganate de potassium, il donne de l'acide hydro-oxybenzoïque, $C^{14}H^{8}O^{6}$. Chauffé avec de la chaux, il se scinde en gaz carbonique et m-crésol.

Le *sel de potassium*, $C^{18}H^{6}K^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, cristallise difficilement.

Le *sel de calcium* a pour formule :

$$C^{18}H^{6}Ca^{2}O^{10} + 3Aq.$$

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{6}Ba^{2}O^{10} + 3Aq$, qui est très soluble, cristallise en aiguilles microscopiques ; sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique un précipité rouge foncé. A la distillation, il donne du m-crésol.

Le *sel de cuivre* est une poudre amorphe, verdâtre, peu soluble.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{6}Ag^{2}O^{10}$, est floconneux, légèrement soluble dans l'eau.

L'*éther diméthylique*, $2C^{2}H^{2}(C^{18}H^{8}O^{10})$, obtenu au moyen du sel précédent et de l'iodure de méthyle, est en cristaux jaunes, sublimables, fusibles à 108 degrés (O. et P.).

VI

ACIDE OP-HOMO-ISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10} = C^{18}H^{8}(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = OH.C^{6}H^{2}(CH^{3})(CO^{2}H)^{2}$.

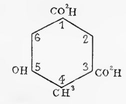


Fig. 354.

Obtenu par Jacobsen en chauffant à 220 degrés l'acide β-sulfoxylique avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles, qui fondent vers 270 degrés en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude ; sa solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure ferrique.

VII

ACIDE (S-)OXYMÉTHYLTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10} = C^{18}H^{6}(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = OH.C^{6}H^{2}(CH^{3})(CO^{2}H)^{2}$.

CO^2H (1), CH^3 (2), 3, CO^2H (4), OH (5), 6

Fig. 355.

Il a été préparé par Jacobsen et H. Meyer en fondant avec l'hydrate de potassium l'acide sulfamine-xylidique, dérivé de l'acide sulfamine-xylique par oxydation au moyen du permanganate de potassium en excès.

Il cristallise dans l'alcool très dilué en prismes microscopiques, peu solubles dans l'eau, même à chaud, aisément solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 285-290 degrés, en se décomposant en acide carbonique et en p-crésol. La décomposition est très nette lorsqu'on le chauffe avec de la chaux.

Il donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge sombre, très intense.

Le *sel acide de potassium* est un précipité granuleux, cristallin.
Le *sel de zinc* est moins soluble à chaud qu'à froid (J. et M.).

VIII

ACIDE DIBROMOXYMÉTHYLPHTALIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{6}Br^{2}O^{10} = C^{18}H^{4}Br^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{4})(O^{4}) + 2H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{9}H^{6}Br^{2}O^{5} = CH^{3}.C^{6}Br^{2}(OH)(CO^{2}H)^{2} + H^{2}O$ (?).

Dérivé bromé obtenu par Will et Leymann en chauffant en solution alcaline le permanganate de potassium avec l'α-oxybromocarmin, $C^{20}H^{6}Br^{2}O^{10}$, ou le β-bromocarmin, $C^{22}H^{5}Br^{3}O^{8}$. La solution, filtrée et concentrée, est acidulée avec de l'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther; à l'évaporation, ce dernier laisse un résidu qu'on fait bouillir avec de l'eau: l'anhydride correspondant reste comme résidu.

Cet anhydride, $C^{18}H^{4}Br^{2}O^{8}$, se dépose dans l'alcool en prismes fusibles à

195 degrés; il est insoluble dans l'eau, soluble dans les lessives alcalines. Will et Leymann lui attribuent le schéma atomique ci-dessous :

Fig. 356.

IX

ACIDE DAPHNÉTIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10} = C^{18}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}O^{4}$.

Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = (OH)^{3}.C^{6}H^{2}.CH:CH.CO^{2}H$.

Fig. 357.

Cet acide ne paraît pas susceptible d'exister à l'état de liberté. On connaît son anhydride, la daphnétine, qui existe dans la nature à l'état de glucoside et qu'on obtient synthétiquement en chauffant avec de l'acide sulfurique des quantités équimoléculaires d'acide malique et de pyrogallol (Pechmann).

Daphnétine.

Équiv... $C^{18}H^{6}O^{8}$.

Atom... $C^{9}H^{6}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2} \left\langle \begin{array}{l} CH:CH \\ O-CO. \end{array} \right.$

Fig. 358.

La daphnine est un principe cristallisable qui a été trouvé au commencement du siècle par Vauquelin dans l'écorce du *Daphne alpina* et qui existe également dans l'écorce de garou (*Daphne mezereum*).

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu ou avec de l'acide chlorhydrique faible, elle se dédouble en produisant de la daphnétine; même dédoublement sous l'influence de l'émulsine et même de la levure de bière, en présence d'un peu de glucose; elle prend aussi naissance dans la distillation sèche de la daphnine :

$$C^{30}H^{16}O^{18} + H^2O^2 = C^{18}H^6O^8 + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

On fait un extrait alcoolique de *Daphne mezereum*, on le reprend par de l'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition et on concentre; on purifie la daphnétine par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool (Zwenger). Stunkel chasse l'acide chlorhydrique, épuise le résidu noir par l'eau, concentre la solution et la précipite par l'acétate de plomb; le précipité est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré. On peut aussi soumettre l'extrait à la distillation sèche, mais elle est alors accompagnée d'ombelliférone.

La daphnétine cristallise en prismes obliques; elle possède une très faible réaction acide et un léger goût astringent. Elle se dissout facilement dans l'eau bouillante et dans l'alcool, mais non dans l'éther; l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique la dissolvent, l'acide nitrique la colore en rouge. Sa solution aqueuse réduit l'azotate d'argent, ainsi que la liqueur de Fehling, même à froid; elle prend sous l'influence des persels de fer une coloration verte, intense, qui disparaît avec un excès de réactif. Elle est à peine soluble dans le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme.

Chauffée graduellement, elle développe une odeur qui rappelle celle de la coumarine, fond ensuite à 255-256 degrés, en se décomposant; à une température modérée, elle peut être sublimée sans altération. Elle est décomposée à chaud par l'acide chlorhydrique.

D'après son mode de formation synthétique, la daphnétine doit être considérée comme une coumarine, analogue par exemple à l'ombelliférone, dont elle ne diffère que par deux équivalents d'oxygène en plus. La daphnétine de synthèse est identique avec la daphnétine naturelle; on la purifie en la faisant cristalliser dans l'acide acétique étendu, l'eau bouillante ou l'alcool faible (P.).

Les alcalis et les carbonates alcalins la dissolvent avec une coloration orangée, mais la solution s'altère à la longue et plus rapidement à chaud. Avec les hydrates de chaux et de baryte, elle donne des précipités jaunes; il en est de même avec l'acétate de plomb.

La *diacétyldaphnétine*, $2C^4H^2O^2(C^{18}H^6O^8)$, qui se prépare avec l'anhydride acétique, est un corps insoluble dans l'eau, cristallisable dans l'alcool étendu en aiguilles incolores, fusibles à 128-129 degrés; la soude étendue la saponifie en prenant une couleur orangée.

La *dibenzoyldaphnétine*, $2C^{14}H^6O^2(C^{18}H^6O^8)$, obtenue avec le chlorure de benzoyle, cristallise en aiguilles fines, groupées, fusibles à 152 degrés. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'éther, assez soluble dans l'acide acétique et la benzine, peu soluble dans l'alcool bouillant (P.).

Les dérivés éthylés se forment lorsqu'on chauffe 6 grammes de daphnétine, dissous dans l'alcool absolu, avec une solution alcoolique de 4 grammes de potasse et de 9 grammes d'iodure d'éthyle, jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu. En ajoutant de l'eau chaude et en chassant l'alcool au bain-marie, il reste une huile colorée, qu'on épuise par l'éther, en présence d'un peu de potasse : le dérivé diéthylique se dissout, tandis que le dérivé monoéthylique reste en solution aqueuse.

La *monoéthyldaphnétine*, $C^4H^4(C^{18}H^6O^8)$, cristallise dans l'alcool étendu en lamelles incolores, brillantes, fusibles à 155 degrés, peu solubles dans l'eau, même à chaud, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, les solutions alcalines; ses solutions sont un peu fluorescentes.

La *diéthyldaphnétine*, $2C^4H^4(C^{18}H^6O^8)$, est en aiguilles fusibles à 72 degrés; elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle se dissout sans altération dans l'acide sulfurique, ainsi que dans la potasse étendue, même à chaud. Additionnée de brome, en solution sulfocarbonique, elle fournit un dérivé monobromé, $C^{26}H^{13}BrO^8$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 115 degrés, peu solubles à froid dans l'alcool, davantage dans l'alcool chaud, l'éther et la benzine (Will et Jung).

Acide diéthyldaphnétique.

Équiv... $C^{26}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^{13}H^{14}O^5$.

On l'obtient en chauffant le corps précédent avec une solution alcoolique de potasse caustique, jusqu'à ce qu'une affusion d'eau ne produise plus de précipité. En chassant l'alcool, une addition d'acide chlorhydrique laisse déposer de longues aiguilles, qui présentent l'aspect de l'amiante et qui fondent à 154 degrés. Il fixe une molécule d'hydrogène et se convertit en acide hydrodaphnétique. La distillation sèche de son sel de calcium donne une huile soluble dans les alcalis (J. et W.).

Acide triéthyldaphnétique.

Équiv... $C^{30}H^{20}O^{10} = C^{18}H^2(\underline{C^4H^6O^2})^3O^4$.
Atom... $C^{15}H^{20}O^5 = (C^2H^5O)^3.C^6H^2.CH:CH.CO^2H$.

Lorsqu'on évapore à sec une solution obtenue en chauffant une molécule de diéthyldaphnétine avec deux molécules de soude en solution aqueuse, on obtient une masse cristalline jaune, très soluble, probablement le sel soluble d'un acide diéthoxycoumarique. En le chauffant à 100 degrés avec son poids d'iodure d'éthyle et un peu d'alcool, pendant six heures, en vase clos, il reste, après l'évaporation de l'alcool et l'addition de potasse, un produit auquel l'éther enlève une huile neutre formée de diéthyldaphnétine et de l'éther triéthylique. On la traite par la potasse alcoolique et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Un traitement à l'alcool froid enlève de préférence la diéthyldaphnétine; on passe ensuite par le sel de baryum pour achever la purification.

L'acide triéthyldaphnétique pur est un corps bien cristallisé, fondant sans décomposition à 193 degrés. Il est très soluble dans l'alcool chaud, l'éther et la benzine, insoluble dans l'eau et le sulfure de carbone. Oxydé par le permanganate, en solution alcaline, il se convertit en acide triéthoxybenzoïque, $C^{26}H^{18}O^{10}$.

L'acide triéthyldaphnétique, dont la formule répond à celle de l'acide triéthoxycinnamique, est analogue à la triéthylesculétine ou à l'acide diméthylombellique dérivé de la méthylombelliférone. Comme ces corps, c'est un composé incomplet qui fixe une molécule d'hydrogène pour engendrer l'*acide triéthoxyphénylpropionique* (acide hydrotriéthyldaphnétique), qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 85 degrés.

Il résulte de ce qui précède que la daphnétine est liée à l'acide pyrogallique comme la coumarine au phénol, l'ombelliférone à la résorcine et l'esculétine à la phloroglucine; c'est une dioxycoumarine (J. et W.).

β-*méthyldaphnétine.*

Équiv... $C^{18}H^{5}(C^{2}H^{3})O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{5}(CH^{3})O^{4}$.

Fig. 359.

Ce corps est identique avec l'allylène-digalléine de Wittenberg (voy. *Acide dioxy-β-méthylcoumarique*).

X

ACIDE DE GILM ET HLASIWETZ.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10} + H^{2}O^{2}$ (?).
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} + H^{2}O$.

Acide encore mal connu, qui prend naissance en petite quantité, à côté de l'acide berbérique, lorsqu'on fond la berbérine avec la potasse caustique.

Il cristallise en aiguilles ou en lamelles très solubles dans l'alcool, fort peu dans l'éther; le perchlorure de fer le colore en rouge violacé intense. Il réduit le nitrate d'argent, mais non la liqueur de Fehling. Le sel de plomb a pour formule $C^{18}H^{6}Pb^{2}O^{10}$.

XI

ACIDE HYDROPHÉNYLGLYOXYL-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CH(OH).CO^{2}H$.

L'acide phénylglyoxylorthocarbonique, $C^{18}H^{6}O^{10}$, traité par l'amalgame de sodium, absorbe une molécule d'hydrogène. En acidifiant la solution par l'acide sulfurique étendu et en agitant avec l'éther, celui-ci laisse à l'évaporation l'anhydride correspondant (Scherks).

L'acide libre est très instable; lorsqu'on cherche à l'isoler de ses sels, il se dédouble presque complètement en eau et en anhydride phtalide-carbonique.

Acide phtalide-carbonique.

Équiv... $C^{18}H^{6}O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{6}O^{4} = \overbrace{CO.C^{6}H^{4}.CH}^{O}.CO^{2}H$.

Il cristallise en lamelles soyeuses, fusibles à 149°,5, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Au-dessus de 180 degrés, il se dédouble en acide carbonique et en phtalide.

XII

ACIDE ESCULÉTIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10} = C^{18}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5} = (OH)^{3}.C^{6}H^{2}.CH : CH.CO^{2}H$.

L'*acide triméthylesculétique*, $C^{18}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})^{3}O^{4}$, en atomes :

$$C^{12}H^{14}H^{5} = (CH^{3}O)^{3}.C^{6}H^{2}.CH : CH.CO^{2}H,$$

a été obtenu par Will et Tiemann en saponifiant l'éther méthylique correspondant, en solution alcoolique, par l'hydrate de potassium; on ajoute de l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool étendu.

L'*acide triméthylesculétique* est sous forme d'aiguilles fusibles à 168 degrés, solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide sulfurique. Ses solutés aqueux, neutralisés par l'ammoniaque, précipitent par les sels de zinc, de cuivre, de plomb et d'argent. Il doit fournir par oxydation un acide triméthoxybenzoïque.

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}(C^{24}H^{14}O^{10})$, se prépare en évaporant à sec 5 parties de diméthylesculétine avec une solution contenant 2 parties d'hydrate de

sodium; on traite le résidu par 7 parties d'iodure de méthyle; on dissout dans l'eau le produit de la réaction et on épuise par l'éther la solution alcaline. A l'évaporation, il reste un liquide huileux qui se solidifie et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Il est alors en beaux prismes, à éclat vitreux, légèrement jaunâtres, fondant à 109 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

ACIDES TRIÉTHYLESCULÉTIQUES.

Équiv... $C^{30}H^{20}O^{10} = C^{18}H^{2}(C^{4}H^{6}O^{2})^{3}O^{4}$.
Atom... $C^{15}H^{20}O^{5} = (C^{2}H^{5}O)^{3}.C^{6}H^{2}.C^{2}H^{2}.CO^{2}H$.

1° *Acide α.*

Obtenu par Will en saponifiant par la potasse alcoolique l'éther éthylique correspondant.

Il cristallise en prismes fusibles à 102-103 degrés. Chauffé à son point d'ébullition, ou traité à chaud par l'acide chlorhydrique, il se transforme en son isomère β; il donne avec les sels métalliques des précipités semblables à ceux que fournit ce dernier. L'amalgame de sodium en excès le convertit en acide triéthoxyphénylpropionique, $C^{30}H^{22}O^{10}$.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{30}H^{20}O^{10})$, qui se prépare comme le dérivé β, mais en évitant l'emploi d'un excès d'iodure d'éthyle, est en prismes fusibles à 51 degrés; chauffé au-dessus de 230 degrés, il se transforme en son isomère β. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine (W.).

2° *Acide β.*

L'acide β-triéthylesculétique s'obtient en saponifiant son éther éthylique par la potasse alcoolique.

Il est en cristaux argentins, fusibles à 144 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Sa solution ammoniacale neutre donne les réactions suivantes :

Nitrate de plomb : précipité jaune, soluble à chaud.
Nitrate de mercure : précipité blanc jaunâtre.
Chlorure mercurique : précipité jaune verdâtre.
Sulfate de cuivre : précipité vert bleu.
Nitrate d'argent : précipité blanc, noircissant à chaud (W.).

L'*éther β-triéthylesculétique*, $C^{4}H^{4}(C^{30}H^{20}O^{10})$, se prépare en évaporant au bain-marie une molécule de diéthylesculétine avec deux molécules de soude en solution aqueuse; on chauffe ensuite le résidu au bain-marie, pendant six

heures, avec deux molécules d'iodure d'éthyle. On chasse l'alcool, on reprend le résidu par la soude faible et on épuise par l'éther. A l'évaporation, il se dépose des lamelles brillantes, fusibles à 75 degrés, bouillant sans altération au-dessus de 360 degrés. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

XIII

ACIDE DE BECK ET WILL.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{10}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{5}$.

L'acide n'est pas connu. Will et Beck ont décrit un dérivé méthylique de l'anhydride correspondant, l'acide méthoxycoumarilique (voy. ce mot).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{18}H^{8}O^{10}$.

Beck et Will. — Contribution à l'étude de l'ombelliférone : acide oxycoumarilique. *Soc. chim.*, XLVII, 717.
Böttinger. — Méthode de préparation de l'acide α-oxyuvitique. *Soc. chim.*, XXXVI, 166.
Cohen et Pechmann. — Combinaison des phénols avec l'éther acétylacétique : β-méthyldaphnétine. *Soc. chim.*, XLV, 221.
Hall et Remsen. — Acide α-oxyuvitique. *Journ. of the Amer. chim. Soc.*, II, 137.
Jacobsen. — Sur un second acide oxymésitylénique. *Soc. chim.*, XXXIII, 31.
— Constitution de l'acide oxymésitylénique : son oxydation par la potasse. *Ibid.*, 225.
— Sur les acides oxyuvitiques. *Ibid.*, XXXVI, 370, 591.
— Sur les acides xylique et xylidique. *Ibid.*, XXXVII, 262.
Jacobsen et Meyer. — Sur les acides-phénols et les acides sulfoniques dérivés du pseudocumène : acide oxyxylidique. *Soc. chim.*, XL, 141.
Jung et Will. — Dérivés de la daphnétine. *Soc. chim.*, XLIV, 152.
Leymann et Will. — Sur la matière colorante de la cochenille : carmins α et β bromés. *Soc. chim.*, XL, 429.
Pechmann. — Sur un nouveau mode de formation des coumarines : synthèse de la daphnétine. *Soc. chim.*, XLIII, 629.
Scherks. — Sur l'acide hydrindonaphtène-carbonique et l'acide phénylglyoxyl-orthocarbonique. *Soc. chim.*, XLV, 119.
Semmler. — Recherches sur l'huile de muscade et l'huile de macis : myristicine. *Soc. chim.* [3], VI, 124.
— Acide myristicique. *Ibid.*, VII-VIII, 769.
Stünkel. — Dérivés de la daphnétine. *Soc. chim.*, XXXIII, 277.
Tiemann et Will. — Constitution de l'esculétine ; acide triméthylesculétique. *Soc. chim.*, XXXIV, 358.
Will (W.). — Étude sur l'esculétine : acides triéthylesculétiques. *Soc. chim.*, XLII, 541.

III

ACIDES $C^{20}H^{10}O^{10}$.

I

ACIDES PHÉNYLMALIQUES.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10} = C^8H^5(C^{12}H^5)O^{10} = C^8H^3(H^2O^2)(C^{12}H^5)O^8$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^5 = C^4H^5(C^6H^5)O^5$.

Alexander a préparé les deux acides phénylmaliques prévus par le théorème : ce sont des acides phényloxysucciniques.

1° Acide α-phényl-α-oxysuccinique.

Équiv... $C^8H^5(C^{12}H^5)O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^5 = C^6H^5.C(OH).CO^2H$
$\qquad\qquad\qquad\qquad |$
$\qquad\qquad\qquad CH^2.CO^2H$.

On traite l'acide phénylsuccinique par le brome, en présence du bromure de phosphore, $PhBr^3$. En chauffant au bain-marie pour chasser l'excès de brome, il se sublime dans le col de la cornue des aiguilles incolores, fusibles à 119 degrés, constituant l'*anhydride phénylmaléique*, $C^{20}H^6O^6$. Le produit liquide abandonne encore un peu de cet anhydride lorsqu'on le verse dans l'eau chaude. En épuisant alors la solution par l'éther et en évaporant ce dernier, il reste une masse cristalline dont une portion est soluble dans le chloroforme ; c'est encore le même anhydride, tandis que la partie insoluble est constituée par l'acide phénylmalique presque pur.

L'acide α-phénylmalique, entièrement privé d'anhydride par le chloroforme, est soluble dans l'eau, encore mieux dans l'éther; il est légèrement soluble dans le chloroforme bouillant, qui l'abandonne en petits prismes par le refroidissement. 100 parties d'eau à 15 degrés ne dissolvent que 1,57 partie d'acide libre. Il fond à 187-188 degrés. Chauffé à son point de fusion, il perd peu à peu de l'eau, avec une petite quantité d'acide carbonique ; il se sublime en outre des aiguilles incolores, fusibles à 105-106 degrés, sans doute de l'acide atropique, $C^{18}H^8O^4$:

$$C^{20}H^{10}O^{10} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{18}H^8O^4.$$

La majeure partie est transformée en une matière résineuse, de laquelle on peut retirer un acide fusible à 161 degrés, point de fusion indiqué par Barisch pour l'acide phénylfumarique.

Acide phénylmaléique.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{8} = C^{8}H^{3}[-](C^{12}H^{5})O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{5}.C.CO^{2}H$
$\|$
$CH.CO^{2}H$.

L'anhydride phénylmaléique se dissout peu à peu dans l'eau froide et se transforme en acide phénylmaléique, qu'on enlève au moyen de l'éther.

Il cristallise en prismes assez solubles dans l'eau froide. A 100 degrés, il se dédouble en eau et en anhydride phénylmaléique.

Anhydride phénylmaléique.

Équiv... $C^{20}H^{6}O^{6} = C^{8}H[-](C^{12}H^{5})O^{6}$.
Atom... $C^{10}H^{6}O^{3} = C^{6}H^{5}.C.CO$
$\|$ $\quad > O$.
$CH.CO$

Il est en aiguilles incolores, sublimables, fusibles à 110 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; il se dissout également dans le chloroforme, ce qui permet de l'isoler de l'acide phénylmaléique (Alexander).

2° Acide α-phényl-β-oxysuccinique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10} = C^{8}H^{3}(H^{2}O^{2})(C^{12}H^{5})O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{5} = C^{6}H^{5}.CH.CO^{2}H$
$|$
$CH(OH).CO^{2}H$.

Il a été préparé par Alexander en partant de l'éther phénylformylacétique de Wislicenus, qu'il a transformé en nitrile; en saponifiant ce dernier, on obtient l'α-phényl-β-oxysuccinate éthylique, $C^{4}H^{4}(C^{20}H^{10}O^{10})$, et l'acide libre lui-même.

L'acide β-phénylmalique cristallise en aiguilles qui se ramollissent à 150 degrés et fondent à 160 degrés. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que son isomère, car 100 parties à 15 degrés en prennent 39,25 parties. A son point de fusion, il se dédouble nettement en eau et en anhydride phénylmaléique fusible à 119-119°,5 (A.).

II

ACIDE BENZHYDRYLACÉTOCARBONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10} = C^{20}H^{8}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{5} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CH(OH).CH^{2}.CO^{2}H$.

Obtenu par Michael et Gabriel en fixant l'hydrogène sur l'acide benzoylacétocarbonique :

$$C^{20}H^{8}O^{10} + H^{2} = C^{20}H^{10}O^{10}.$$

Il est peu stable, car il se décompose dans le vide, ou à 100 degrés, en eau et en anhydride. En dissolvant ce dernier dans l'eau de baryte, on obtient un sel barytique, qui fournit par double décomposition le sel d'argent correspondant. Chose curieuse, ce sel de baryum, chauffé à 200 degrés, puis dissous dans l'eau et traité par un acide, fournit un acide bibasique à fonction simple, $C^{20}H^{8}O^{8}$, l'acide o-cinnamocarbonique (voy. p. 1319).

L'acide libre est si peu stable, qu'il se précipite à l'état d'anhydride lorsqu'on cherche à l'isoler de ses sels.

Anhydride benzhydrylacétocarbonique.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{8} = C^{20}H^{8}[-]O^{8} + H^{2}O^{2}$.

Atom... $C^{10}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} CH.CH^{2}.CO^{2}H \\ CO \end{matrix}\right\rangle O + H^{2}O$.

Cet anhydride est un acide monobasique hydraté, qui cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 150-151 degrés. Il est très soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. Il perd son eau de cristallisation dans le vide ou à 100 degrés. Il s'unit au brome et à l'hydrogène ; dissous dans l'eau de baryte, il fournit le sel de baryum de l'acide benzhydrylacétocarbonique.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{7}AgO^{8}$, est en aiguilles soyeuses (G. et M.).

III

ACIDE BENZYLTARTRONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10} = C^{6}H(H^{2}O^{2})(C^{14}H^{7})O^{8}$.

Atom... $C^{10}H^{10}O^{5} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.C(OH)CO^{2}H^{2}$.

Conrad l'a préparé en traitant l'éther benzylchloromalonique par la potasse, ou mieux par l'eau de baryte :

$$2\,C^{4}H^{4}(C^{20}H^{9}ClO^{8}) + 3\,H^{2}O^{2} = 2\,C^{4}H^{6}O^{2} + HCl + C^{20}H^{10}O^{10}.$$

Le produit, traité par l'acide chlorhydrique, donne un précipité cristallin, fusible à 132 degrés, présentant tous les caractères de l'acide cinnamique. On filtre, on neutralise par l'ammoniaque, on ajoute du chlorure de calcium et on reprend par l'éther.

L'acide benzyltartronique cristallise en prismes, qui sont très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 143 degrés, en se dédoublant en gaz carbonique et en acide phényllactique.

Le *sel de calcium* est insoluble dans l'eau.

Le *sel de baryum* est un précipité cristallin, insoluble dans l'eau, même à chaud (C.).

IV

ACIDE DIOXY-β-MÉTHYLCOUMARIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10} = C^{18}H(C^2H^3)(\underline{H^2O^2})^3O^4$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^5 = (OH)^3.C^6H^2.\overline{C(CH^3)} : CH.CO^2H$.

L'anhydride de cet acide, $C^{20}H^8O^8$, dioxy-β-méthylcoumarine (β-méthyl-daphnétine), a été obtenu par Wittenberg, puis par Pechmann et Duisberg, en faisant réagir l'éther acétylacétique sur le pyrogallol, en présence de l'acide sulfurique; en atomes :

$$C^{20}H^8O^4 = (OH)^3.C^6H^2 \left\langle \begin{array}{l} O\text{———}CO \\ \quad\quad\quad\quad\; | \\ C(CH^3) : CH. \end{array} \right.$$

Cet anhydride cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles fusibles à 235 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool; sa solution aqueuse est colorée en vert foncé par le chlorure ferrique. Il se comporte comme la daphnétine vis-à-vis du sulfate acide de sodium (Cohen et Pechmann) : le soluté donne avec le chlorure ferrique une coloration bleu intense; avec l'ammoniaque et le ferrocyanure de potassium, une coloration orangée.

Ce corps est identique avec l'allylène-digalléine de Wittenberg (C. et P.) (voy. β-*méthyldaphnétine*).

V

ACIDE DIOXY-β-MÉTHYLCOUMARIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10} = C^{18}H(CH^3)(\underline{H^2O^2})^3O^4$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^5 = (OH)^3.C^6H^2.\overline{C(CH^3)} : CH.CO^2H$.

$C(CH^3):CH.CO^2H$
OH 1 2 OH 3 4 5 6
OH

Fig. 360.

L'anhydride correspondant a été préparé par Cohen et Pechmann en attaquant l'éther acétoacétique par la phloroglucine en présence de l'acide sulfurique.

Dioxyméthylcoumarine.

Équiv... $C^{20}H^8O^8$.

Atom... $C^{10}H^8O^4 = (OH)^2.C^6H^2\left<\begin{matrix}O\text{——}CO\\ C(CH^3):CH.\end{matrix}\right.$

Ce dérivé, isomère avec la β-méthyldaphnétine, est à peine soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Il se dissout dans les alcalis étendus, sans fluorescence; il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique, ni de réactions colorées avec le bisulfite sodique. L'acétate de plomb le précipite en jaune.

Le *dérivé diacétylé*, $2C^4H^2O^2(C^{20}H^8O^8)$, cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 138-140 degrés. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'acide acétique et le chloroforme, beaucoup moins dans l'éther (C. et P.). Le dérivé diacétylé de Wittenberg ne fond qu'à 176 degrés.

VI

ACIDE DE COHEN ET PECHMANN.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10}$.

Atom... $C^{10}H^{10}O^5 = (OH^2).C^6H^3.C(CH^3):C(OH).CO^2H$.

C(CH³):C(OH).CO²H
1
6 2 OH
5 3
4
OH

Fig. 361.

L'anhydride de cet acide bromé, $C^{20}H^7BrO^4$, en atomes :

$$C^{10}H^7BrO^4 = OH.C^6H^2Br\left<\begin{matrix}O\\ C(CH^3)\end{matrix}\right>C.CO^2H,$$

a été préparé par Cohen et Pechmann en faisant bouillir avec une solution alcoolique de potasse, la β-méthylombelliférone dibromée. On chasse l'alcool, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, on reprend le précipité par le carbonate sodique et on fait passer dans le soluté un courant prolongé de gaz carbonique pour précipiter le sel de sodium, dont on sépare l'acide en additionnant d'acide chlorhydrique sa solution aqueuse concentrée.

L'*acide bromoxy-β-méthylcoumarilique* cristallise dans l'alcool étendu en belles aiguilles incolores, fondant à 221 degrés, avec dégagement gazeux. Il est

insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré et le soluté prend à chaud une coloration pourpre. La solution alcoolique est colorée en jaune par le chlorure ferrique (C. et P.).

A la distillation sèche, le sel d'argent de l'acide précédent donne une huile jaune, qui se prend en masse avec le temps : c'est le *bromoxy-β-méthylcoumarone*, corps que les oxydants peu énergiques, comme le perchlorure de fer, l'oxygène de l'air, transforment en un produit bleu foncé.

VII

ACIDE LARIXINIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{5}$.

Il a été découvert par Stenhouse, en 1862, dans l'écorce des rameaux du *Pinus larix*.

On fait à chaud un extrait aqueux, qu'on distille ensuite dans la vapeur d'eau; on concentre le produit distillé au bain-marie et on purifie par sublimation les cristaux qui se déposent.

Il est en cristaux brillants, monocliniques, sublimables vers 93 degrés, fusibles à 153 degrés. 1 partie se dissout dans 87-88 parties d'eau à 150 degrés; il est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Sa solution aqueuse donne, avec le chlorure ferrique, une coloration pourpre; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal, mais non la liqueur de Fehling.

C'est un acide faible : sa solution ammoniacale perd toute son ammoniaque sous la cloche sulfurique; avec l'eau de baryte, une solution aqueuse et concentrée donne un précipité volumineux, que l'acide carbonique décompose complètement.

Une nouvelle étude de l'acide de Stenhouse est nécessaire.

VIII

ACIDE PLUMIÉRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{5}$.

On traite le suc desséché du *Plumiera acutifolia* (Apocynées) par l'éther de pétrole pour enlever la matière résineuse; le résidu est épuisé par l'acide acétique dilué, qui s'empare d'un sel calcique, qu'on purifie par cristallisation en présence du noir lavé. On transforme ce corps en sel potassique avec le carbonate de potassium, on acidifie par l'acide sulfurique et on épuise avec huit ou

dix volumes d'éther; ce dernier laisse à l'évaporation un résidu qu'on fait cristalliser dans l'eau (Oudemans).

L'acide plumiérique se dépose de sa solution concentrée et chaude en cristaux microscopiques, qui remplissent tout le liquide. Il est fort peu soluble dans l'eau froide et dans le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 139 degrés, s'altère aussitôt en dégageant d'abord de l'eau et de l'acide acétique, puis des vapeurs qui se condensent en un liquide huileux, qui présente le caractère de l'aldéhyde cinnamique. Oxydé par le mélange chromique, il donne de l'eau, de l'acide carbonique, paraissant provenir de la décomposition de l'acide formique, et un acide bibasique et triatomique, $C^{18}H^{8}O^{8}$, qui se sublime en fines aiguilles peu solubles dans l'eau, sublimables sans décomposition, fondant au-dessus de 240 degrés. L'amalgame de sodium le transforme en acide dihydroplumiérique (voy. ce mot).

D'après l'étude de ses sels, l'acide plumiérique est monobasique et tétratomique.

La solution ammoniacale, évaporée à une douce chaleur, puis dans le vide, fournit des cristaux très solubles, donnant, avec le nitrate d'argent, un précipité triargentique. Une exposition prolongée sous la cloche sulfurique enlève encore de l'ammoniaque, et il reste un résidu amorphe, gommeux, qui paraît constituer un sel diammoniacal.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{6}K^{4}O^{10} + 3H^{2}O^{2}$, s'obtient en faisant bouillir l'acide libre avec du carbonate de potasse; la solution, évaporée en consistance sirupeuse, laisse déposer lentement des cristaux volumineux, très déliquescents, appartenant au type clinorhombique.

Le *sel monocalcique*, $C^{20}H^{9}CaO^{10} + 2H^{2}O^{2}$, se prépare en mélangeant une molécule d'acide libre avec une molécule de sel dicalcique.

Il se dépose à l'évaporation en petites rosettes formées de prismes hexagonaux. Il exige 200 parties d'eau froide pour se dissoudre, mais il est plus soluble dans l'eau chaude que les autres combinaisons calciques.

Le *sel dicalcique*, $C^{20}H^{8}Ca^{2}O^{10} + 5H^{2}O^{2}$, existe naturellement dans le suc desséché du *Plumiera acutifolia*. Il est en petits cristaux rhomboïdaux, qui exigent pour se dissoudre 400 parties d'eau à 20 degrés.

Le *sel tricalcique* a pour formule :

$$C^{20}H^{7}Ca^{3}O^{10} + 4H^{2}O^{2} \text{ ou } 5H^{2}O^{2}.$$

Le premier hydrate se précipite par le refroidissement d'une solution de sel dicalcique, additionnée d'un léger excès d'eau de chaux. Il est en prismes courts, épais, à peine solubles dans l'eau. Le second hydrate se dépose parfois en abandonnant une dissolution bouillante à elle-même.

Le *sel diargentique*, $C^{20}H^{8}Ag^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est une poudre cristalline, blanche, très peu soluble, obtenue par double décomposition avec le sel biammoniacal.

Le *sel triargentique*, $C^{20}H^{7}Ag^{3}O^{10} + 3Aq$, obtenu avec le sel triammoniacal, est une poudre blanche, cristalline, fort peu soluble dans l'eau (O.).

La potasse en fusion transforme l'acide plumiérique en acide salicylique,

qui n'a toutefois été caractérisé que par la coloration violette produite par le chlorure ferrique (O.).

Oudemans considère l'acide plumiérique comme un acide oxyméthyldioxycinnamique.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{20}H^{10}O^{10}$.

ALEXANDER. — Sur deux acides phénylmaliques. *Soc. chim.* [3], V, 615.
COHEN et PECHMANN. — Sur la β-méthyldaphnétine. *Soc. chim.*, XLV, 221.
CONRAD. — Synthèse des acides cinnamique et phényllactique : acide benzyltartronique. *Soc. chim.*, XXXVI, 400.
DUISBERG et PECHMANN. — Combinaisons des phénols avec l'éther acétylacétique. *Soc. chim.*, XLII, 587.
GABRIEL et MICHAEL. — Action des agents déshydratants sur les acides anhydres. *Soc. chim.*, XXXI, 318.
OUDEMANS. — Acide plumiérique et hydroplumiérique. *Soc. chim.*, XXVII, 230.
STENHOUSE. — Acide extrait du *Pinus larix*. *Rép. de chim. pure*, 312 (1862).
WITTENBERG. — Action de l'éthylacétate d'éthyle sur les phénols. *Soc. chim.*, XXXIX, 72.

IV

ACIDES $C^{22}H^{12}O^{10}$.

I

ACIDE COTARNIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{5}$.

La cotarnine, $C^{24}H^{13}AzO^{6}$, est un dérivé amidé de l'acide cotarnique. On obtient d'ailleurs ce dernier en chauffant modérément l'alcaloïde avec de l'acide nitrique dilué (Forster et Matthiessen); il se forme de la méthylamine :

$$C^{24}H^{13}AzO^{6} + 2H^{2}O^{2} = C^{2}H^{5}Az + C^{22}H^{12}O^{10}.$$

Anderson est arrivé au même résultat en oxydant directement la narcotine, laquelle se dédouble du reste en *méconine* et en *cotarnine* lorsqu'on la chauffe à 100 degrés avec de l'eau.

Il est facilement soluble dans l'eau et la solution rougit fortement le papier de tournesol; il est moins soluble dans l'alcool, et ce soluté est précipité par l'éther.

La solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure ferrique; elle donne, avec l'acétate de plomb, un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{11}AgO^{10}$, est un précipité blanc, légèrement soluble dans l'eau chaude (F. et M.).

II

ACIDE SINAPIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{5}$.

Bouillie avec une solution aqueuse de potasse, la sinapine, $C^{32}H^{23}AzO^{10}$, se dédouble par hydratation en acide sinapique et en névrine :

$$C^{32}H^{23}AzO^{10} + 2H^2O^2 = C^{22}H^{12}O^{10} + C^{10}H^{15}AzO^4.$$

On dissout la base dans de la potasse, on porte à l'ébullition et on sursature par l'acide chlorhydrique ; le précipité est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 60 degrés (B. et H.). Remsen et Coale font bouillir 1 partie de sinapine avec 30 parties d'eau et 2 parties d'hydrate de baryte; après quelques minutes, on traite par l'acide chlorhydrique dilué ; on reprend l'acide libre par l'alcool chaud, et on y ajoute de l'eau, jusqu'à formation de trouble persistant.

L'acide sinapique cristallise en petits prismes, fusibles à 187-192 degrés (corr.), peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool, plus solubles à chaud, insolubles dans l'éther. Fondu avec la potasse, il fournit un phénol, probablement le pyrogallol.

Ses sels, qui sont pour la plupart peu solubles, sont très altérables, à l'exception du sel de baryum. La solution dans la lessive alcaline, surtout lorsqu'elle est neutre, s'altère rapidement à l'air : elle se colore successivement en rouge, en vert, en brun. Le sel potassique précipite en blanc l'alun, ainsi que les chlorures de calcium et de baryum; avec le chlorure ferrique, il se fait un précipité rouge.

Le *sel de baryum* est un précipité assez stable, qui a pour formule $C^{22}H^{10}Ba^2O^{10}$.

Le *dérivé acétylé*, $C^4H^2O^2(C^{22}H^{12}O^{10})$, obtenu avec l'anhydride acétique, est en cristaux très solubles dans l'eau chaude, fusibles à 281 degrés (C. et R.).

III

ACIDE γ-PHÉNYLBUTYRO-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{5} = CO^2H.C^6H^4.CH(OH).CH^2.CH^2.COH$.

On ne connaît que son anhydride, $C^{22}H^{10}O^{8}$, qui prend naissance lorsqu'on traite à froid l'anhydride de l'acide benzoylpropione-o-carbonique, en solution alcaline, par l'amalgame de sodium. L'acide hydrogéné, $C^{22}H^{12}O^{10}$, existe bien

à l'état de sel dans une solution alcaline, par exemple dans l'eau de baryte; mais, dès qu'on cherche à l'isoler, il se dédouble en eau et en anhydride (Roser).

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{10}Ag^{2}O^{10}$, est blanc, pulvérulent.

Phtalide β-propionique.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{8}$.

Atom... $C^{11}H^{10}O^{4} = CO^{2}H.CH^{2}.CH^{2}.CH\langle {}^{C^{6}H^{4}}_{O} \rangle CO$.

Ce composé, qui joue encore le rôle d'un acide monobasique, est l'anhydride de l'acide précédent.

Il cristallise dans l'eau en feuilles minces, nacrées, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther (R.).

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont amorphes, très solubles dans l'eau. Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{9}AgO^{8}$, est assez soluble dans l'eau.

IV

ACIDE ISOPROPYLPHÉNOLDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{10} = C^{16}H^{3}(C^{6}H^{7})(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{4})(O^{4})$.

Atom... $C^{11}H^{12}O^{5} = OH.C^{6}H^{2}(C^{3}H^{7})(CO^{2}H)^{2}$.

Fig. 362.

Cet acide bibasique et monophénolique, qu'on représente, mais sans preuves suffisantes, par le schéma atomique ci-dessus, prend naissance, en même temps que l'acide o-isopropylphénolcarbonique, $C^{20}H^{12}O^{6}$, lorsqu'on chauffe à 150 degrés, avec du sodium et de l'acide carbonique, l'o-isopropylphénol, $C^{18}H^{12}O^{2}$:

$$C^{18}H^{12}O^{2} + 2C^{2}O^{4} = C^{22}H^{12}O^{10}.$$

Il est en cristaux microscopiques, fondant vers 295 degrés, en noircissant. Il est fort peu soluble dans l'eau, insoluble dans la ligroïne, la benzine, le chloroforme, dernier caractère qui permet de le séparer de l'acide isopropylphénolcarbonique; sa solution aqueuse est colorée en rouge par le chlorure ferrique.

V

ACIDE BENZHYDRYLPROPIOCARBONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{5} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CH(OH).C^{2}H^{4}.CO^{2}H$.

L'acide libre est si instable qu'il se dédouble, dès qu'on le met en liberté, en eau et en anhydride. Ce dernier prend naissance lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium l'acide phtalylpropionique, $C^{22}H^{8}O^{8}$.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{10}Ba^{2}O^{10}$, se prépare en faisant bouillir l'anhydride avec de l'eau de baryte en excès; on enlève la baryte libre par un courant d'acide carbonique et on précipite par l'alcool (Gabriel et Michael).

Anhydride benzhydrylpropiocarbonique.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{8}$.

$$\text{Atom...}\quad C^{11}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}CH.-C^{2}H^{4}.CO^{2}H\\ \quad > O.\\ CO\end{array}\right.$$

C'est l'anhydride interne de l'acide précédent.

Il cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles incolores, vitreuses, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il se ramollit à 139 degrés et fond à 140 degrés. C'est un acide monobasique, qui décompose les carbonates.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{9}BaO^{8}$, se forme lorsqu'on sature l'anhydride par le carbonate de baryum.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{9}AgO^{8}$, est un précipité blanc, grenu, cristallin.

VI

ACIDE PHÉNYLITAMALIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{10} = C^{10}H^{5}(C^{12}H^{5})(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{5} = C^{6}H^{5}.CH(OH).CH(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H$.

Cet acide n'est pas connu à l'état libre.

D'après Jayne, on obtient son anhydride, $C^{22}H^{10}O^{8}$, lorsqu'on chauffe à 125 degrés des quantités équimoléculaires d'aldéhyde benzoïque, de succinate de sodium et d'anhydride acétique :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{8}H^{4}Na^{2}O^{8} + C^{8}H^{6}O^{6} = 2\,C^{4}H^{3}NaO^{4} + C^{22}H^{10}O^{8}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{10}Ba^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, s'obtient en faisant réagir à chaud de la baryte en excès sur l'anhydride. Il cristallise en petites tables quadrangulaires, peu solubles dans l'eau; il ne devient anhydre qu'à 170 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^{10}Ca^{2}O^{10}$, est amorphe, anhydre, peu soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{11}AgO^{10}$, est un précipité floconneux, qui devient cristallin avec le temps (J.).

L'anhydride est l'acide phénylparaconique, $C^{22}H^{10}O^{8}$ (voy. ce mot).

VII

ACIDE DE WEINSTEIN.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{5} = (OH)^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CO.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

On ne connaît que son dérivé méthylénique, l'acide pipéracétonique.

Acide pipéracétonique.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{5} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CO.C^{2}H^{4}.CO^{2}H$.

On chauffe 1 partie d'acide dibromopiperhydronique, $C^{24}H^{12}Br^{2}O^{8}$, avec 1 partie de carbonate sodique et 10 parties d'eau :

$$C^{24}H^{12}Br^{2}O^{8} + H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{24}H^{12}O^{10}.$$

Après refroidissement, on filtre pour séparer une matière résineuse, on sursature par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther.

Sa composition est celle d'un acide oxyhydropipérique, mais c'est en réalité un acide acétonique.

Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles, dans le sulfure de carbone en aiguilles soyeuses, fusibles à 84 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide et la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. L'amalgame de sodium le transforme en acide oxypiperhydronique, $C^{24}H^{14}O^{10}$. Il ne donne pas de dérivé acétylé avec l'anhydride acétique.

Le *sel de baryum* est une masse gommeuse, incristallisable.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{11}CaO^{10}$, est anhydre, cristallin, très soluble dans l'eau.

Les *sels de zinc* et *de cuivre* sont des précipités floconneux.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{11}AgO^{10}$, est un précipité blanc, floconneux, altérable dans l'eau bouillante (W.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{22}H^{12}O^{10}$.

ANDERSON. — Recherches sur la narcotine. *Ann. der Chem. und Pharm.* [3], LXXXVI, 192.
BABO et HIRSCHBRUNN. — Sinapine et acide sinapique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVIII, 108.
COALE et REMSEN. — Préparation de l'acide sinapique. *Americ. chem. Journ.*, VI, 53.
FORSTER et MATTHIESSEN. — Action de l'acide nitrique étendu sur la cotarnine. *Rép. de chim. pure*, III, 283 (1861).
FILETI. — Acide isopropylphénoldicarbonique. *Gazz. chim. ital.*, XVI, 128.
GABRIEL et MICHAEL. — Action de l'amalgame de sodium sur l'acide phtalylpropionique. *Soc. chim.*, XXIII, 248.
GERHARDT. — Sur l'acide cotarnique d'Anderson. *Traité de chim. organ.*, IV, 80.
JAYNE. — Phénylbutyrolactone et acide phénylparaconique. *Soc. chim.*, XL, 127.
ROSER. — Sur quelques dérivés du phtalide : acide phtalide-β-propionique. *Soc. chim.*, XLV, 539.
WEINSTEIN. — Sur les acides hydropipériques : acide pipéracétonique. *Soc. chim.*, XLV, 384.

V

ACIDES $C^{24}H^{14}O^{10}$.

I

ACIDE O-OXYPHÉNYLDIMÉTHYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{10} = C^8H(\underline{H^2O^2})(C^{12}H^5)(C^2H^3)^2O^8$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^5 = OH.\underline{C^6H^4}.CH^2.CH(CO^2H).CH(CH^3).CO^2.H$.

Brown l'a obtenu en traitant par l'amalgame de sodium l'acide coumarinepropionique, $C^{24}H^{10}O^8$.

Il est en cristaux solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu solubles dans la benzine. Il fond à 145-150 degrés, en se transformant en anhydride. Ce dernier est une masse amorphe, qui reproduit son générateur au contact de l'eau bouillante.

Les *sels de baryum* et *de calcium* sont amorphes et solubles dans l'eau (B.).

II

ACIDE PHÉNYLHOMO-ITAMALIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^5 = C^6H^5.CH(OH).CH(CO^2H).CH(CH^3)CO^2H$.

Le sel sodique se forme lorsqu'on chauffe à 120 degrés, pendant huit à dix heures, un mélange équimoléculaire d'essence d'amandes amères, de pyrotartrate de soude et d'anhydride acétique (Penfield).

Il ne peut être obtenu à l'état libre : dès qu'on le dégage de ses sels, il se scinde en eau et en acide phénylhomoparaconique (voy. *Acides* $C^{2n}H^{2n-12}O^8$).

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{12}Ca^2O^{10} + 3H^2O^2$, cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau. On le prépare en saturant l'acide libre par la craie.

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^{12}Ba^2O^{10} + 2H^2O^2$, obtenu avec le carbonate de baryum, est également cristallin et peu soluble.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{12}Ag^2O^{10}$, est un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans l'eau (P.).

III

ACIDE DE WELTNER.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{10}$.

$C^6H^5.CH.CO^2H$

Atom... $C^{12}H^{14}O^5 = CO^2H.CH.CH(OH).CH^2$.

On traite une solution alcoolique d'éther phénylacétosuccinique par l'amalgame de sodium (Weltner).

L'acide libre ne paraît pas pouvoir exister, car, lorsqu'on cherche à l'isoler de ses sels, on n'obtient que de l'eau et l'anhydride correspondant. Les sels neutres ne sont stables qu'en présence d'un excès d'alcali : lorsqu'on fait bouillir ceux de baryum et de calcium, on n'obtient que ceux qui répondent à l'anhydride.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{12}Ag^2O^{10}$, est un précipité blanc, floconneux.

Phénylvalérolactone-carbonique.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^8$.

$C^6H^5.CH.CO.O$

Atom... $C^{12}H^{12}O^8 = CO^2H.CH.CH.CH^3$.

Il cristallise dans l'alcool faible en lamelles quadratiques, fusibles à 167°,5. Il se comporte comme un acide monobasique; bouilli avec les alcalis et les bases alcalino-terreuses, il fournit les sels de l'acide précédent (W.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{24}H^{14}O^{10}$.

Brown. — Aldéhyde salicylique et acide pyrotartrique : acide oxyphénylméthylsuccinique. *Soc. chim.*, IV, 50.
Penfield. — Sur les acides phénylhomo-itamalique et phénylhomoparaconique. *Soc. chim.*, XL, 130.
Weltner. — Anhydride phénylvalérolactone-carbonique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVIII, 791.

VI

ACIDES $C^{28}H^{18}O^{10}$.

I

ACIDE FILICIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{18}O^{10}$.
Atom... $C^{14}H^{18}O^{5}$.

Il a été découvert par Luck, en 1851, dans les rhizomes de la fougère mâle (*Nephrodium Filix-mas*). L'extrait éthéré, concentré en consistance huileuse, laisse déposer l'acide, au bout de quelques jours, sous forme d'une poudre vert jaunâtre; on purifie cette dernière en la lavant à l'eau, puis à l'alcool éthéré, et en la faisant cristalliser dans l'éther.

Après un lavage à l'alcool éthéré, Grabowski dissout les cristaux dans l'alcool faible, en présence d'un peu de carbonate de potassium, et décolore par le noir lavé : en ajoutant alors de l'acide acétique, il se fait un abondant précipité blanc, volumineux, qu'on fait cristalliser dans l'éther.

L'acide filicique est un corps confusément cristallin, fusible à 160-161 degrés. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool faible, peu soluble dans l'alcool concentré; il se dissout facilement dans l'éther, les huiles grasses, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone.

Fondu avec la potasse caustique, il se dédouble en butyrate de potassium et en phloroglucine, ce qui le fait considérer par Grabowski comme de la dibutyryl-phloroglucine :

$$C^{28}H^{18}O^{10} + 2H^2O^2 = 2C^8H^8O^4 + C^{12}H^6O^6.$$

Lorsqu'on concentre, jusqu'à cristallisation, une solution potassique concentrée d'acide filicique, il se forme un composé $C^{20}H^{12}O^8$, probablement un monobutyrate de phloroglucine :

$$C^{28}H^{18}O^{10} + H^2O^2 = C^8H^8O^4 + C^{20}H^{12}O^8.$$

L'acide filicique engendre, soit au contact de l'air, soit sous l'influence de divers réactifs, comme le chlore, l'acide sulfurique, des dérivés non cristallins, encore imparfaitement connus.

Ses sels sont amorphes.
Le *sel de plomb* a pour formule $C^{28}H^{17}PbO^{10}$.

Acide chlorofilicique.

Équiv... $C^{28}H^{17}ClO^{10}$.
Atom... $C^{14}H^{17}ClO^{5}$.

Obtenu par Luck en faisant passer un courant de chlore dans de l'acide filicique chauffé à une douce chaleur.

Poudre jaune brun, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

Le *sel de plomb* est un précipité qui a pour formule $C^{28}H^{16}PbClO^{10}$.

Acide trichlorofilicique.

Équiv... $C^{28}H^{15}Cl^{3}O^{10}$.
Atom... $C^{14}H^{15}Cl^{3}O^{5}$.

On fait passer du chlore en excès dans de l'eau tenant en suspension de l'acide filicique (L.).

Il est jaune, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de plomb* a pour formule $C^{28}H^{14}PbCl^{3}O^{10}$.

II

ACIDE HYDROXYDIBENZOIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{18}O^{10}$.
Atom... $C^{14}H^{18}O^{5}$.

D'après Otto, l'acide hydroxybenzylurique, $C^{32}H^{21}AzO^{10}$, est décomposé à chaud par les alcalis en glycocolle, acides benzoïque et hydroxydibenzoïque :

$$2C^{32}H^{21}AzO^{10} + H^{2}O^{2} = 2C^{4}H^{5}AzO^{4} + C^{14}H^{6}O^{4} + C^{28}H^{18}O^{10}.$$

On introduit de l'hydroxybenzylurate de calcium dans une lessive bouillante et concentrée de potasse, en évitant autant que possible l'action de l'air; en versant le mélange dans de l'acide chlorhydrique et en refroidissant, l'acide hydroxydibenzoïque se concrète. Si on l'introduit alors rapidement dans de l'alcool saturé d'acide chlorhydrique, on obtient l'éther diéthylique correspondant.

L'acide libre est peu stable : il s'oxyde facilement à l'air.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^{16}Ca^{2}O^{10}$, se dépose sous forme de petites aiguilles blanches.

L'éther diéthylique, $2C^4H^4(C^{28}H^{18}O^{10})$, est un liquide limpide, plus dense que l'eau, d'une odeur pénétrante et désagréable, qui rappelle celle des fleurs de sureau. Il est insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther en toutes proportions. Il bout à 205-207 degrés (O.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{28}H^{18}O^{10}$.

GRABOWSKI. — Recherches sur l'acide filicique. *Soc. chim.*, IX, 390.
LUCK. — Acide filicique. *Jahresb. der Chem.*, 558 (1851).
MALIN. — Acide filicitannique. *Soc. chim.*, IX, 390.
OTTO. — Action de l'amalgame de sodium sur l'acide hippurique : acide hydroxydibenzoïque. *Soc. chim.*, V, 379

VII

ACIDES $C^{32}H^{22}O^{10}$.

ACIDE β-PHÉNYL-β-OXY-α-ISOAMYLÉTHYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{22}O^{10} = C^6(H^2O^2)(C^{12}H^5)(C^{10}H^{11})(C^4H^4)O^8$.

Atom... $C^{16}H^{22}O^5 = \begin{matrix} C^6H^5 \\ OH \end{matrix} \Big\rangle CH.CH^2.C(CO^2H)^2.C^5H^{11}$.

Il se forme, d'après Paal et Hoffmann, lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium à 4 pour 100 l'acide phénacyliso-amylmalonique, $C^{32}H^{30}O^{10}$.

Il est gommeux, difficile à purifier.

Sous l'action de la chaleur, il perd de l'eau et du gaz carbonique pour se transformer en γ-phényl-α-iso-amylbutyrolactone, $C^{30}H^{20}O^4$, en atomes :

$$C^{15}H^{20}O^2 = C^6H^5CH \Big\langle \begin{matrix} CH^2.CH.C^5H^{11} \\ \quad\;\; | \\ O - CO \end{matrix}$$

(*Soc. chim.* [3], t. V, p. 965).

CHAPITRE VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{16}H^4O^{10}$.

Équiv... $C^{18}H^6O^{10} + 2H^2O^2 = C^{16}H^2(\underline{C^2H^4O^2})O^8$.
Atom... $C^9H^6O^5 + 2H^2O = CH^3O.C^8H^3O^4 + 2H^2O$.

ACIDE OPINIQUE.

C'est le dérivé méthylique d'un acide-phénol $C^{16}H^4O^{10}$ ou $C^{16}H^2(\underline{H^2O^2})O^8$:

$$C^{12}H^2(\underline{H^2O^8}) + C^2H^4O^2 = H^2O^2 + C^{16}H^2(\underline{C^2H^4O^2})O^8.$$

Il a été obtenu par Liechti, par Beckett et Wright, en attaquant par l'acide iodhydrique l'acide hémipinique, qui est un acide bibasique et un éther diméthylique du phénol :

$$C^{16}H^2(\underline{C^2H^4O^2})^2(O^4)^2 + HI = C^2H^3I + H^2O^2 + C^{16}H^2(\underline{C^2H^4O^2})O^8.$$

On chauffe modérément l'acide hémipinique avec de l'acide iodhydrique concentré, jusqu'à dégagement gazeux ; on mélange exactement et on chauffe de nouveau, en répétant cette petite manipulation, tant qu'il se dégage du gaz. L'excès d'hydracide étant éliminé par l'oxyde mercurique, on évapore jusqu'à cristallisation.

Cet acide-éther cristallise en longs prismes, à peine solubles dans l'éther, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il devient visqueux au-dessus de 100 degrés et ne fond complètement qu'à 148 degrés. Sa solution aqueuse ne réduit pas la liqueur cupro-potassique ; elle est colorée en bleu violet par le chlorure ferrique. On peut le considérer comme l'anhydride d'un acide $C^{18}H^8O^{12}$.

II

ACIDES $C^{18}H^6O^{10}$.

I

ACIDE DIOXYCOUMARILIQUE.

Equiv... $C^{18}H^6O^{10} = C^{18}H^2(\underline{H^2O^2})^2O^6$.
Atom... $C^9H^6O^5 = (OH)^2.C^6H^2 <\substack{O \\ CH}> C.CO^2H$.

On ne connaît que son dérivé diéthylique, l'*acide diéthoxycoumarilique*, $C^{18}H^2(\underline{C^4H^6O^2})^2O^6$, en atomes :

$$C^{13}H^{14}O^5 = (C^2H^5O)^2.C^8H^3O.CO^2H,$$

qu'on obtient en faisant bouillir avec une solution alcoolique de potasse la monobromodiéthylesculétine, $C^{26}H^{13}BrO^8$:

$$C^{26}H^{13}BrO^8 + H^2O^2 = HBr + C^{26}H^{14}O^{10}.$$

Il cristallise en aiguilles fusibles à 195 degrés. L'amalgame de sodium le transforme en un produit fusible à 122 degrés, qui paraît correspondre à un acide hydrocoumarilique (Will).

II

ACIDE α-PHÉNYLGLYOXYL-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^6O^{10}$.
Atom... $C^9H^6O^{10} = CO^2H.C^6H.CO.CO^2H$.

Cet acide acétonique prend naissance, en même temps que l'acide benzoïque, lorsqu'on attaque l'oxyquinon, $C^{32}H^{10}O^6$, par le permanganate de potassium, en solution alcaline (Breuer et Zincke). D'après Scherks, le même corps prend naissance dans l'oxydation par le permanganate de l'acide hydrindonaphtène-carbonique (voy. ce mot).

Il se sépare à l'état d'un liquide huileux, qui cristallise dans le vide sec ; il fond alors à 138-140 degrés, puis se transforme en anhydride phtalique. Il est très soluble dans les dissolvants usuels, excepté dans le chloroforme. L'amalgame de sodium le transforme en acide carbomandélique, $C^{18}H^8O^{10}$.

Le *sel de potassium*, $C^{18}H^4K^2O^{10}$, cristallise dans l'eau en lamelles ou en fines aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{4}Ba^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise dans l'eau en grandes lamelles, qui ne sont pas altérées à 230 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^{18}H^{4}Cu^{2}O^{10} + 2CuHO^{2} + 6H^{2}O^{2}$, est en cristaux bleus, épais, très solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{4}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité cristallin.

III

ACIDES $C^{20}H^{8}O^{10}$.

I

ACIDE BENZOYLACÉTO-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{10} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{5} + H^{2}O = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CO.CH^{2}.CO^{2}H + H^{2}O$.

L'acide phtalylacétique, $C^{20}H^{6}O^{8}$, peut être considéré comme l'anhydride de cet acide ; en effet, il se dissout dans le carbonate sodique en excès, avec fixation d'eau, même à la température ordinaire ; on précipite la solution par un acide (Gabriel et Michael).

Il cristallise en larges aiguilles vitreuses, qui fondent vers 90 degrés, en se décomposant ; il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique et il reste de l'acide acétophénone-o-carbonique. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il reproduit son générateur. Il s'unit à l'hydroxylamine.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{6}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité granuleux, cristallin.

II

ACIDE CHLOROXYNAPHTALIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{7}ClO^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{7}ClO^{5}$.

Lorsqu'on ajoute peu à peu du chlorate de potasse dans un soluté d'acide sulfurique étendu et de naphtaline, il se forme de l'acide chloreux qui réagit sur le carbure et donnent naissance à plusieurs produits d'addition et de substitution, notamment à un dérivé chloré, $C^{20}H^{7}ClO^{10}$:

$$C^{20}H^{8} + 3ClHO^{4} = 2HCl + H^{2}O^{2} + C^{20}H^{7}ClO^{10}.$$

La réaction doit se faire à une température qui ne dépasse pas 40 degrés; lorsqu'il ne se dégage plus de gaz, on reprend par l'eau chaude la masse butyreuse qui se dépose; on l'évapore, on reprend le résidu par l'éther; ce dernier laisse un produit qu'on reprend par la benzine, laquelle dissout l'acide chloré et un peu d'acide phtalique.

L'acide chloronaphtalique est amorphe, peu soluble dans l'eau, d'où il se sépare en gouttelettes. L'eau bouillante le décompose en acide chlorhydrique et en un acide $C^{20}H^{8}O^{12}$, l'acide dioxynaphtalique. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine (Hermann).

III

ACIDE FURILIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{10} = C^{20}H^{6}(H^{2}O^{2})O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{5} = (C^{4}H^{3}O)^{2}.C(OH).CO^{2}H$.

On dissout à 80 degrés 1 partie de furile, $C^{20}H^{6}O^{10}$, finement pulvérisé dans 25 parties de potasse à 15 pour 100; on sursature la liqueur fortement refroidie par de l'acide sulfurique dilué, on filtre et on agite avec de l'éther; on concentre la solution éthérée, on ajoute de la ligroïne pour précipiter une matière résineuse, puis on évapore à cristallisation (E. Fischer).

L'acide furilique est en fines aiguilles peu stables, surtout à l'état humide, se décomposant complètement à 100 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse, même à basse température, se décompose et laisse déposer, au bout de quelques heures, une matière résineuse noire; elle est plus stable en présence des alcalis.

Acide dibromofurilique.

Équiv... $C^{20}H^{6}Br^{2}O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{6}Br^{2}O^{5}$.

On fait bouillir 1 partie de furile dibromé avec 4 parties d'hydrate de baryte et 25 parties d'eau. Il ressemble à l'acide furilique.

Sa solution alcoolique, chauffée avec un peu d'acide sulfurique dilué, se colore en rouge fuchsine; une affusion précipite des flocons rouges qui se dissolvent dans l'éther avec une teinte rouge, et dans les alcalis avec une coloration jaune.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{5}BaBr^{2}O^{10}$, cristallise dans le vide en fines aiguilles, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool (E. Fischer).

IV

ACIDE Mα-DIOXYMÉTHYLCOUMARILIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{10} + Aq.$
Atom... $C^{10}H^{8}O^{5} + \frac{1}{2}H^{2}O.$

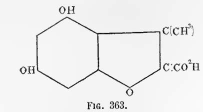


Fig. 363.

On chauffe au bain-marie, jusqu'à réaction neutre, un mélange équimoléculaire d'éthylate de sodium, de phloroglucine et de monochloracétate d'éthyle; on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'alcool et on le saponifie par une lessive de potasse (Lang).

Il cristallise dans l'alcool aqueux avec un équivalent d'eau, devient anhydre à 120 degrés et fond à 281 degrés, en dégageant de l'acide carbonique. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne une coloration bleu indigo.

La plupart de ses sels sont solubles dans l'eau.

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{20}H^{8}O^{10})$, cristallise dans l'alcool en petites aiguilles blanches, fusibles à 242 degrés (L.).

V

ACIDE BENZOYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{10} = C^{6}H^{3}(C^{14}H^{5}O^{2})(O^{4})(O^{4}).$
Atom... $C^{10}H^{8}O^{5} = C^{6}H^{5}.CO.CH(CO^{2}H)^{2}.$

On obtient l'éther correspondant, l'éther benzoylmalonique, en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur l'éther malonique sodé :

$$2C^{4}H^{4}(C^{6}H^{3}NaO^{8}) + C^{14}H^{5}ClO^{2} = NaCl + 2C^{4}H^{4}(C^{20}H^{8}O^{10}).$$

Ce corps est très instable, car, à la saponification, il ne donne que de l'acide benzoïque (Bischoff).

Acide o-nibrobenzoylmalonique.

Équiv... $C^{20}H^{7}AzO^{14} = C^{20}H^{7}(AzO^{4})O^{10}.$
Atom... $C^{20}H^{7}AzO^{7} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CO.CH(CO^{2}H)^{2}.$

L'éther diéthylique a été préparé par Bischoff et Rach en faisant réagir le chlorure de nitrobenzoyle sur l'éther malonique sodé, en solution éthérée; il se

dépose du chlorure de sodium, on décante et on chasse l'éther; il reste un liquide huileux, qui laisse peu à peu déposer des cristaux fusibles à 93 degrés. En traitant ce produit, qui est un acide dinitrobenzoylmalonique, $C^{42}H^{18}Az^{2}O^{20}$, par l'éthylate de sodium, on obtient les éthers o-nitrobenzoïque et mononitrobenzoylmalonique; ce dernier, qui est à l'état de dérivé sodé, fournit l'acide libre lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'alcool en grands prismes à six pans, qui fondent à 54 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; la solution alcoolique se colore en rouge sang par le chlorure ferrique.

VI

ACIDE O-COUMARINE-CARBOXYLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{10} = C^{20}H^{6}(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{5} = OH.C^{6}H^{4}.CH : C(CO^{2}H)^{2}$.

L'anhydride correspondant a été préparé par Stuart en faisant réagir l'aldéhyde salicylique sur l'acide malonique, en présence de l'acide acétique.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles fondant à 187 degrés, en se décomposant; à la distillation, il se dédouble en acide carbonique et en coumarine:

$$C^{20}H^{6}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{6}O^{4}.$$

Acide méthoxybenzalmalonique.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{10} = C^{20}H^{6}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{8}$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^{5} = CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CH : C(CO^{2}H)^{2}$.

Obtenu par Stuart en chauffant à 100 degrés un mélange d'aldéhyde méthylsalicylique, d'acide malonique et d'acide acétique. Il fond à 178 degrés, en perdant du gaz carbonique; chauffé avec de l'eau, il reproduit ses générateurs, avec un peu d'acide carbonique et d'acide o-méthoxylcinnamique (S.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{20}H^{8}O^{10}$.

Beckett et Wright. — Sur l'acide opinique. *Jahresb. der Chem.*, 809 (1876).

Bischoff. — Synthèses d'acides acétoniques de la série aromatique et d'acides polybasiques de la série grasse. *Soc. chim.*, XLI, 83.

Bischoff et Rach. — Dérivés de l'acide o-nitro-benzoïque. *Soc. chim.*, XLIV, 491.

Breuer et Zincke. — Sur un carbure $C^{32}H^{12}$ dérivé du glycol styrolénique : acide phénylglyoxyl-o-carbonique. *Soc. chim.*, XLV, 154.

Fischer (Em.). — Sur le furfurol : acide furilique. *Soc. chim.*, XXXV, 692; XXXVIII, 302.

Gabriel et Michael. — Sur l'acide phtalylacétique. *Soc. chim.*, XXX, 564.

Hermann (Th.). — Action de l'acide chloreux sur la naphtaline: acide chloroxynaphtalique. *Soc. chim.*, XI, 166.

LANG. — Acide dioxyméthylcoumarilique. *Soc. chim.*, XLVII, 724.
LIECHTI. — Dérivés de l'acide hémipinique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm, Suppl.* VII, 151.
SCHERCKS. — Oxydation de l'acide hydrindonaphtaline-carbonique. *Soc. chim.*, XLV, 619.
STUART. — Action des aldéhydes cinnamique et salicylique sur l'acide malonique. *Soc. chim.*, XLVIII, 177.
WILL (W.). — Étude sur l'esculétine : acide diéthoxycoumarilique. *Soc. chim.*, LXLII, 544.

IV

ACIDES $C^{22}H^{10}O^{10}$.

I

ACIDE BENZOXYL-O-PROPIONCARBONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^5 = CO^2H.C^6H^4.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$.

Le sel de soude prend naissance lorsqu'on dissout dans un excès de soude l'acide phtalylpropionique, $C^{22}H^8O^8$; mais, dès qu'on cherche à mettre l'acide en liberté, il se dédouble en eau et en acide phtalylpropionique. Son existence est cependant démontrée par l'action de l'amalgame de sodium sur la solution alcaline: on obtient l'anhydride interne de l'acide benzhydrylpropiocarbonique, $C^{22}H^{10}O^8$ (Gabriel et Michael).

II

ACIDE β-BENZOXYL-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^5 = CO^2H.C^6H^4.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$.

L'anhydride de cet acide, qui est peut-être identique avec le précédent, a été obtenu par Roser, en même temps que l'éthindiphtalyle de Gabriel et l'iso-éthindiphtalyle, $C^{36}H^{10}O^8$, en chauffant à 240-250 degrés, pendant une heure, 3 parties d'anhydride phtalique avec 3 parties d'acide succinique et 1 partie d'acétate de sodium :

$$C^{16}H^4O^6 + C^8H^6O^8 = H^2O^2 + C^2O^4 + C^{22}H^8O^8.$$

En faisant bouillir le produit de la réaction avec de l'eau, on dissout l'anhydride qui se transforme lentement en acide $C^{22}H^{10}O^{10}$, qui finit par se séparer à l'état cristallin. En le reprenant par l'éther, et en ajoutant de la ligroïne, il se dépose en petits prismes brillants, fusibles à 137 degrés; il est très soluble

dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé longtemps au voisinage de 100 degrés, il se dédouble en eau et en anhydride. Ce dernier, traité par l'amalgame de sodium, fournit l'anhydride de l'acide γ-phénylbutyro-o-carbonique, $C^{22}H^{12}O^{10}$.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^{8}Ca^{2}O^{10}$, est précipité de sa solution aqueuse par l'alcool sous forme d'une poudre amorphe.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{8}Ba^{2}O^{10}$, est en petits prismes brillants, peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{8}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité pulvérulent, insoluble dans l'eau (R.).

Anhydride β-benzoxylpropio-o-carbonique.

Équiv... $C^{22}H^{8}O^{8}$.

```
                       CO — OO ——— CO
Atom...  C¹¹H⁸O⁴ =     |      /
                       C⁶H⁴.C.CH².CH² (?).
```

Ce corps, que Roser considère comme un dilactone, cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 120 degrés; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud dans l'alcool. Il se décompose vers 240 degrés en gaz carbonique et anhydride de l'acide o-propiophénone-carbonique, $C^{20}H^{10}O^{6}$. Bouilli avec de l'eau, ou mieux avec des alcalis, il reproduit son générateur.

III

ACIDE BENZOYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{10} = C^{8}H^{4}(C^{14}H^{6}O^{2})(O^{4})O^{4})$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^{5} = C^{6}H^{5}.CO.CH(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H$.

On ne connaît que l'éther diéthylique, $2C^{4}H^{4}(C^{22}H^{10}O^{10})$, qui prend naissance dans les conditions suivantes : à une solution de 2gr,5 de sodium dans 30 grammes d'alcool absolu, on ajoute d'abord 20 grammes d'éther benzoylacétique, puis 12 grammes d'éther chloracétique. On chauffe le mélange pendant deux heures au bain-marie, on chasse l'alcool, on ajoute de l'eau au résidu et on épuise au moyen de l'éther (Perkin).

A l'évaporation, il reste un liquide épais, qui bout à 260-265 degrés, sous une pression de 160 millimètres; sa solution alcoolique est colorée en rouge vineux par le chlorure ferrique. Bouilli avec de l'eau de baryte concentrée, il se scinde en alcool, acides succinique et benzoïque; avec l'acide sulfurique dilué, il donne à chaud du gaz carbonique, de l'alcool et de l'acide benzoylpropionique.

Le *sel de sodium*, $C^{30}H^{17}NaO^{10}$, est amorphe, soluble dans l'alcool (P.).

IV

ACIDE β-BENZYLISOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{10} = C^8H^4(C^{14}H^6O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^5 = C^6H^5.CO.CH^2.CH(CO^2H)^2$.

A une solution alcoolique et froide d'éther sodomalonique, on ajoute une quantité équimoléculaire de bromacétophénone :

$$2\,C^4H^4(C^6H^3NaO^8) + C^{16}H^7BrO^2 = NaBr + 2\,C^4H^4(C^{22}H^{10}O^{10}).$$

La réaction est terminée au bout de quelques minutes ; on verse le tout dans l'eau et on épuise par l'éther. A l'évaporation, il reste un produit qu'on additionne d'une lessive de potasse à 6 pour 100 ; on agite de temps en temps ; après vingt-quatre heures, on sépare par filtration un dépôt cristallin, puis on ajoute de l'acide sulfurique étendu ; l'acide organique se précipite en partie sous forme de flocons blancs, tandis que celui qui reste dans l'eau mère est extrait par l'éther.

Purifié par cristallisation dans l'acide acétique glacial, puis dans l'eau, l'acide benzylisosuccinique se présente sous forme de groupes sphériques, formés de fines aiguilles à peine solubles dans la benzine et la ligroïne, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, l'acide acétique chaud. Il fond en moussant à 178-179 degrés (Paal et Kuès), à 180 degrés (Bischoff). Il se décompose à cette température en gaz carbonique et acide benzoylpropionique. En sa qualité d'acide acétonique, il s'unit à l'hydroxylamine et à la phénylhydrazine. Avec cette dernière, en solution éthérée, il fournit des aiguilles blanches, solubles dans l'alcool et les alcalis, fondant à 120 degrés, en dégageant des gaz.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^8Ag^2O^{10}$, cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau bouillante.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{22}H^{10}O^{10}$.

BISCHOFF. — Synthèses d'acides acétoniques de la série aromatique et d'acides polybasiques de la série grasse : acide β-benzylisosuccinique. *Soc. chim.*, XLI, 81 ; XLVI, 350.
GABRIEL et MICHAEL. — Action des déshydratants sur les anhydrides d'acides : acide benzoyl-o-propiocarbonique. *Soc. chim.*, XXXII, 248.
KUÈS et PAAL. — Acide β-benzoylisosuccinique. *Soc. chim.*, XLVI, 402.
PERKIN. — Sur l'acide benzoylsuccinique. *Journ. of the chem. Soc. of London*, XLVII, 273.
ROSER. — Dérivés du phtalide : acide benzoxylpropion-o-carbonique. *Soc. chim.*, XLV, 539.

V

ACIDES $C^{24}H^{12}O^{10}$.

I

ACIDE PHÉNYLACÉTOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{10} = C^8H^4(C^{12}H^5)(C^4H^3O^2)(O^4)(O^4)$.

Atom... $C^{12}H^{12}O^5 = \begin{array}{l} C^6H^5 - CH.CO^2H \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH^3.CO.CH.CO^2H. \end{array}$

Le diéthyléther correspondant prend naissance lorsqu'on fait réagir l'éther acétylacétique sodé sur l'éther phénylbromacétique :

$$C^4H^4(C^8H^5NaO^6) + C^4H^4(C^{16}H^7BrO^4) = NaBr + 2\,C^4H^4(C^{24}H^{12}O^{10}).$$

On purifie le produit de la réaction par cristallisation dans l'alcool étendu. L'acide libre est sous forme de grandes lamelles, fusibles à 120-121 degrés. Bouilli avec une lessive concentrée de potasse, il se dédouble en acides acétique et phénylsuccinique; avec l'acide chlorhydrique dilué, ou avec la baryte alcoolique, il se scinde à chaud en gaz carbonique et en acide phénylacétopropionique, $C^{22}H^{12}O^6$. L'amalgame de sodium le convertit en acide $C^{24}H^{14}O^8$.

Le *sel de potassium*, $C^{24}H^{10}K^2O^{10}$, est en aiguilles brillantes, très solubles dans l'eau (Weltner).

L'*éther monoéthylique*, $C^4H^4(C^{24}H^{12}O^{10})$, se forme en petite quantité dans la réaction précédente. C'est un éther-acide qui cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles, fusibles à 132°,5; chauffé vers 150 degrés, il perd de l'acide carbonique et se change en acide phényllévulique, $C^4H^4(C^{22}H^{12}O^6)$.

Suivant Weltner, on obtient un isomère β de l'éther précédent en faisant réagir l'acide phénylbromacétique, d'abord sur l'éthylate de sodium, puis sur l'éther acétylacétique sodé: on chasse l'alcool, on ajoute de l'eau, on agite avec de l'éther et on décompose la solution aqueuse par l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans l'eau en aiguilles nacrées, fusibles à 128 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il ne se décompose pas encore à 200 degrés, et donne par ébullition, avec de l'eau de baryte, de l'acide phényllévulique, $C^{22}H^{12}O^6$.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{15}AgO^{10}$, est cristallin, assez soluble dans l'eau. Weltner donne pour formule atomique à l'éther-acide α :

$$C^{14}H^{16}O^5 = \begin{array}{l} C^6H^5-CH.CO^2.C^2H^5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C^2H^3O.CH.CO^2H, \end{array}$$

et à l'acide β :

$$C^{14}H^{16}O^5 = \begin{array}{l} C^6H^5-CH.CO^2H \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH^3O.\,CH.CO^2.C^2H^5. \end{array}$$

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{24}H^{12}O^{12})$, en atomes :

$$C^{16}H^{20}O^5 = C^{12}H^{10}O^5(C^2H^5)^2,$$

cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 75-76 degrés.

II

ACIDE BENZYLACÉTACÉTIQUE-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^5 = CO^2H.C^6H^4.CH^2.CH(CO.CH^3).COH^2$.

L'*acide-éther correspondant*, $C^4H^4(C^{24}H^{12}O^{10})$, acide orthocarboné de l'éther benzylacéto-acétique, a été obtenu par Bülow en chauffant au bain-marie, avec la poudre de zinc, l'éther phtalylacéto-acétique, en solution acétique. A cet effet, on chauffe pendant quinze à vingt minutes 1 partie d'éther dissoute dans 15 parties d'acide acétique avec la limaille de zinc, et on étend la solution de son volume d'eau; le produit de la réduction se dépose lentement en faisceaux d'aiguilles incolores, fusibles à 92 degrés, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme. A l'ébullition, l'eau de baryte le dédouble en alcool, acide carbonique et acide benzylacétone-o-carbonique, $C^{22}H^{12}O^6$:

$$C^{12}H^{12}O^5 = (CH^3O)^2.C^6H^2(C^3H^5).CO^2H.$$

III

ACIDE DE WASSERMANN.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^5$.

Théoriquement, l'acide méthyl-eugénitique, dérivé du méthyl-eugénol monobromé, devrait fournir par oxydation, au moyen du permanganate de potassium, de l'acide opianique ou de l'acide hémipinique. Wassermann n'a observé la formation d'aucun de ces deux acides, mais il a obtenu un acide fusible à 162-163 degrés, auquel il attribue la formule atomique suivante :

$$C^{12}H^{12}O^4 = (CH^3O)^2.C^6H^2(C^3H^5).CO^2H.$$

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{24}H^{12}O^{10}$.

BÜLOW. — Éther de l'acide benzylacéto-acétique. *Soc. chim.*, XLVII, 600.
RÜGHEIMER. — Sur l'acide phénylsuccinique. *Soc. chim.*, XXXVI, 473.

WASSERMANN. — Recherches sur l'acide méthyl-eugénitique. *Soc. chim.*, XXVII, 147; XXXII, 3.
WELTNER. — Action de l'acide phénylbromacétique sur l'éther acétylacétique. *Soc. chim.*, XLIII, 336.

VI

ACIDES $C^{26}H^{14}O^{10}$ et $C^{32}H^{20}O^{10}$.

I

ACIDE BENZYLACÉTO-SUCCINIQUE.

Équiv... $C^{26}H^{14}O^{10} = C^8H^4(C^4H^3O^2)(C^{14}H^7)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{13}H^{14}O^5 = CH^3.CO.C(C^7H^7)(CO^2H).CH^2.CO^2H$.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{26}H^{14}O^{10})$, a été préparé synthétiquement par Conrad en faisant réagir l'éthylate de sodium et le chlorure de benzyle sur l'éther acétylsuccinique.

Cet éther bout à 310 degrés; sa densité est de 1,088 à 15 degrés, rapportée à l'eau à 16°,5. Il doit fournir des produits de décomposition analogues à ceux des éthers éthylacétylacétiques (C.).

II

ACIDE PHÉNACYLISO-AMYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{20}O^{10} = C^8H^4(C^{14}H^5O^2)(C^{10}H^{11})(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{16}H^{20}O^5 = C^6H^5.CO.CH^2.C(C^{11}H^5):(CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide β-benzoyl-α-iso-amylisosuccinique.*

On fait réagir le bromométhylphénylacétone (bromure de phénacyle), sur le dérivé sodé de l'éther amylmalonique :

$$2C^4H^4[C^6H^2Na(C^{10}H^{11})O^8] + C^{16}H^7BrO^2 = NaBr + 2C^4H^4(C^{32}H^{20}O^{10}).$$

En saponifiant cet éther éthylique par la potasse alcoolique, on obtient l'acide libre, qu'on purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et de benzine (Paal et Hoffmann).

L'acide phénacyliso-amylmalonique est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 160 degrés; chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il se dédouble nettement en gaz carbonique et en *acide phénacyliso-amylacétique* ou *β-benzol-α-iso-amylpropionique*, corps insoluble dans l'eau, qui cristallise dans un mélange d'alcool et de ligroïne en feuillets blancs, fusibles à 103 degrés.

Chauffé avec un excès de poudre de zinc, l'acide phénacyliso-amylmalonique donne une petite quantité d'un carbure distillant à 245-255 degrés, ayant la composition d'un octylbenzène, $C^{28}H^{22}$, en atomes :

$$C^{14}H^{22} = C^6H^5(CH^2)^5.CH\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3.\end{matrix}$$

Traité par l'amalgame de sodium à 4 pour 100, en solution alcoolique, il se transforme en acide β-phényl-β-oxy-α-isoamyléthylmalonique, $C^{32}H^{22}O^{10}$.

On sait que les acides γ-acétoniques se transforment en dérivés du thiophène sous l'influence des sulfures de phosphore, et que le rendement est d'autant plus faible que le poids moléculaire de l'acide est plus élevé : l'acide phényllévulique donne 30 pour 100 de phénylméthylthiophène; l'acide benzoylisosuccinique n'en donne que 10 pour 100; avec l'acide benzoyléthylisosuccinique, il ne se forme que des traces de dérivé thiophénique, et l'acide phénacyliso-amylmalonique n'en fournit pas du tout (P. et H.).

BIBLIOGRAPHIE

CONRAD. — Faits pour servir à la synthèse des acides gras phénylés : acide benzylacéto-succinique. *Soc. chim.*, XXXII, 57.

HOFFMANN et PAAL. — Contribution à l'étude des acides γ-acétoniques : acide phénacylisoamylmalonique *Soc. chim.* [3], V, 963.

CHAPITRE VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{10}$.

I

ACIDE α-SALYLIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^{14}H^{14}O^{5}$.

Ce composé a été signalé par Staedler dans de l'aldéhyde salicylique, $C^{14}H^{6}O^{4}$, préparé depuis plusieurs années et conservé sous l'eau :

$$2C^{14}H^{6}O^{4} + H^{2}O^{2} = C^{28}H^{14}O^{10}.$$

Il est accompagné d'acide β-salylique, $C^{42}H^{22}O^{16}$ (voy. *Aldéhydes à fonction mixte*, t. VII, p. 806).

II

ACIDE RÉSACÉTIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{22}O^{10}$.
Atom... $C^{18}H^{22}O^{5}$.

L'éthylate de sodium sec, en réagissant sur l'éther acétylacétique, fournit surtout de l'éther acétique, comme l'a vu Wislicenus, en même temps que de l'alcool et les sels de sodium de l'acide carbonique, de l'acide acétique et d'un nouvel acide brun, amorphe, l'acide résacétique d'Isbert. L'alcoolate agit de la même manière en présence d'alcool libre. Si l'alcool libre est de l'esprit de bois ou de l'alcool propylique, ou encore si on emploie du propylate de sodium et de l'alcool méthylique, les produits de la réaction sont l'éther acétique de l'alcool libre, avec un peu d'éther acétique correspondant à l'alcoolate employé (Israel). L'alcool ordinaire et l'alcool propylique, même à 180 degrés, n'ont pas d'action sur l'acétylacétate d'éthyle; mais ce dernier est complètement décomposé s'il y a un peu d'alcoolate de sodium : il se forme alors surtout l'éther acétique de l'alcool réagissant. Quel que soit l'alcool qu'on fasse réagir sur l'éther acétylacétique, on obtient toujours le même acide brun, qui se forme d'ailleurs dans la préparation même de cet éther.

L'acide résacétique est un corps brun, résineux, fondant à 100 degrés en un liquide épais. Il est monobasique. On peut admettre qu'il se forme par condensation d'après l'équation suivante :

$$3C^4H^4(C^8H^6O^6) = 4H^2O^2 + C^{36}H^{22}O^{10}.$$

Pour l'isoler, on distille les produits volatils de la réaction; on décompose le résidu par l'acide sulfurique dilué et on purifie le précipité, d'abord par des lavages à l'eau, puis par dissolution dans l'éther.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les lessives alcalines.

Ses sels alcalins sont amorphes, bruns, solubles dans l'eau.

Le *sel d'ammonium*, $C^{36}H^{21}(AzH^4)O^{10}$, perd toute son ammoniaque à 100 degrés.

Le *sel de potassium*, $C^{36}H^{21}KO^{10}$, est une masse brune; 100 parties d'eau en dissolvent 11 parties à la température de 15 degrés.

Le *sel sodique* ressemble au précédent (Isbert).

III

ACIDE DÉHYDROCHOLALIQUE.

Équiv... $C^{48}H^{34}O^{10}$.

Atom... $C^{24}H^{34}O^5 = C^{20}H^{31} \begin{cases} (CHO)^2 \\ CO \\ CO^2H. \end{cases}$

SYN. — *Acide déhydrocholique.*

Il a été obtenu par Hammarsten en oxydant l'acide cholalique au moyen d'une solution acétique d'acide chromique. L'auteur lui donne pour formule $C^{50}H^{36}O^{10}$, adoptant pour l'acide cholalique la formule de Mulder et Latschinow, $C^{50}H^{40}O^{10}$.

On ajoute peu à peu à une solution d'acide chromique, dans l'acide acétique glacial à 10 pour 100, une solution aqueuse d'acide cholalique de 12 à 15 pour 100; faut opérer lentement pour éviter toute élévation de température; dans ces conditions, il ne se produit pas de dégagement gazeux. En versant le produit de la réaction dans un excès d'eau, l'acide se dépose en aiguilles réunies en mamelons. On le purifie par un lavage à l'eau, dissolution dans un soluté bouillant de carbonate sodique, précipitation de la liqueur filtrée par l'acide acétique. Le précipité, lavé à l'eau, puis repris par l'eau bouillante, se sépare par le refroidissement en aiguilles brillantes (H.).

Lassar-Cohn oxyde une solution acétique d'acide cholalique soit par le brome, soit par l'acide chromique. En faisant bouillir l'acide déshydrogéné avec de l'alcool, il se transforme en un éther qui fond à 221 degrés. A la saponification,

il donne de l'acide libre à l'état de pureté lorsqu'on le fait cristalliser dans un mélange d'acétone et de benzine, les cristaux ayant pour formule :

$$C^{48}H^{34}O^{10} + C^{12}H^{6}.$$

On peut aussi utiliser les eaux mères provenant de la purification de l'acide cholalique et les oxyder avec une solution acétique d'acide chromique ; mais il est plus avantageux d'employer l'acide cholalique brut et de le soumettre au même traitement (L.-C.).

L'acide déhydrocholique cristallise en fines aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 228 degrés (Latschinow), à 231-232 degrés (Mylius). Il est fort peu soluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, davantage à chaud dans l'alcool. Sa solution aqueuse, qui est amère, dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée ; elle ne donne pas la réaction de Pettenkofer.

L'acide déhydrocholique est réduit par l'amalgame de sodium : il se produit un acide très soluble dans l'alcool froid, cristallisant en lamelles. Il se combine avec trois molécules d'hydroxylamine ; en présence de l'acide chlorhydrique, il s'unit à deux molécules de thiophénol. L'acide chlorhydrique, même bouillant, est sans action sur lui.

Le perchlorure de phosphore (quatre molécules) réagit à froid, en solution chloroformique, fournissant ainsi deux dérivés chlorés. Le premier, qui a pour formule $C^{48}H^{32}Cl^{2}O^{6}$, fond à 257 degrés. Sa solution sulfurique laisse précipiter par l'eau un acide isomérique avec l'acide déhydrocholique, car il est indifférent, insoluble dans les acides et les alcalis : c'est l'*isodéhydrochloral* de Lassar-Cohn.

Le second, $C^{48}H^{33}ClO^{8}$, cristallise dans l'acide acétique à 50 pour 100 en petites lamelles transparentes, fusibles à 241 degrés, reproduisant leur générateur lorsqu'on les fait bouillir avec l'acide iodhydrique.

L'acide déhydrocholique est monobasique.

Le *sel d'ammonium* est peu soluble dans l'eau et se rapproche, par cette propriété, de l'urate d'ammonium (L.-C.).

Le *sel de sodium*, $C^{48}H^{33}CaO^{10}$, est cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{48}H^{33}NaO^{10}$ (à 100 degrés), est en aiguilles ou en prismes peu solubles, encore moins à chaud qu'à froid.

Le *sel de baryum*, $C^{48}H^{33}BaO^{10}$, qui ressemble au précédent, est encore moins soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{48}H^{33}PbO^{10} + Aq$, est en petites écailles minces, hexagonales, à peine solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{48}H^{33}CuO^{10} + Aq$ (à 115 degrés), cristallise en petites colonnettes, peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est si peu stable, qu'il noircit rapidement à la température ordinaire.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{48}H^{36}O^{10})$, obtenu en chauffant à 115-120 degrés le sel de plomb avec l'éther éthyliodhydrique, est en fines aiguilles solubles dans l'alcool.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{48}H^{36}O^{10})$, obtenu avec le sel de plomb et l'iodure de méthyle, cristallise en fins prismes, solubles dans l'alcool (H.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{10}$.

HAMMARSTEN. — Acide déhydrocholalique. *Soc. chim.*, XXXVI, 635.
ISBERT. — Sur l'acétoacétate d'éthyle et sur quelques-uns de ses dérivés. *Soc. chim.*, XLVII, 585.
ISRAEL. — Sur le propionate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLVI, 755.
LASSAR-COHN. — Sur l'acide cholalique : acide déhydrocholalique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 1164.
LATSCHINOW. — Sur la formule de l'acide cholique. *Soc. chim.*, XLIX, 58 et 885.
MYLIUS. — Formule de l'acide cholique. *Soc. chim.*, XLVI, 372, 876.
STADELER. — Sur quelques dérivés de l'hydrure de salicyle; acide α-salylique. *Soc. chim.*, XIII, 537.

CHAPITRE IX

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{10}$.

I

ACIDE PHTALYLACÉTO-ACÉTIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{8}O^{10}$.

Atom... $C^{12}H^{8}O^{5} = C^{6}H^{4} < \begin{matrix} C \\ CO \end{matrix} > \begin{matrix} C(CO.CH^{3}).CO^{2}H \\ O. \end{matrix}$

On ne connaît que l'éther éthylique qui a été formé synthétiquement par Koch et Fischer en faisant réagir le chlorure de phtalyle sur l'éther acétylacétique sodé :

$$2C^{4}H^{4}(C^{8}H^{5}NaO^{6}) + C^{16}H^{4}Cl^{2}O^{4} = C^{4}H^{4}(C^{8}H^{6}O^{6}) + C^{4}H^{4}(C^{24}H^{8}O^{10}).$$

La réaction, qui est très vive, commence à froid, en présence de l'éther; on l'achève à l'ébullition au cohobateur. L'éther phtalylacéto-acétique se sépare en même temps que le chlorure de sodium de la solution éthérée; on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Il est en prismes incolores, fusibles à 124 degrés. L'acide sulfurique étendu le dédouble complètement à l'ébullition. Avec l'acide sulfurique concentré, il donne un soluté qui, étendu d'eau, laisse précipiter un produit résineux, qui devient bientôt cristallin, et qui est soluble dans l'éther. La potasse alcoolique le dissout également, et, après quelque temps, la solution abandonne un sel potassique, qui paraît être un produit d'addition répondant à la formule

$$C^{32}H^{18}K^{2}O^{14} = C^{28}H^{12}O^{10} + 2KO + C^{4}H^{6}O^{2}.$$

L'ammoniaque le transforme à froid en *phtalyl-diamide*, à chaud en *phtalimide* (Bülow).

II

ACIDES $C^{26}H^{10}O^{10}$.

ACIDE EUXANTHONIQUE.

Équiv... $C^{26}H^{10}O^{10} = C^{26}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{4}O^{2}$.
Atom... $C^{13}H^{10}O^{5} = (OH)^{2}.\overline{C^{6}H^{3}}.CO.C^{6}H^{3}(OH)^{2}$

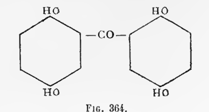


Fig. 364.

Syn. — *Acide tétroxybenzophénone.*

Il a été obtenu en 1869 par Baeyer en fondant l'euxanthone, $C^{26}H^{8}O^{8}$, avec de la potasse caustique ; si on prolonge l'action, on n'obtient que de l'hydroquinon, $C^{12}H^{6}O^{4}$. Il cristallise en mamelons, ou en grandes aiguilles jaunes, plus solubles dans l'eau que celles de l'euxanthone.

L'acide euxanthonique est un acide faible qui donne avec le sous-acétate de plomb un précipité jaune rougeâtre. Sa solution potassique s'altère facilement ; le chlorure de fer le colore en rouge. Chauffé graduellement, il perd de l'eau et reproduit son générateur ; il en est de même lorsqu'on fait bouillir sa solution ammoniacale.

L'acide euxanthonique est un tétraphénol dont la constitution a été élucidée à la suite des belles recherches de Graebe : c'est du tétroxybenzophénone :

$$C^{26}H^{10}O^{2} + 4O^{2} = C^{26}H^{10}O^{10}.$$

On s'explique dès lors facilement que sa fusion prolongée avec la potasse ne donne que de l'acide carbonique et de l'hydroquinon :

$$C^{26}H^{10}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{2}O^{4} + 2\,C^{12}H^{6}O^{4}.$$

Le *dérivé tétracétylé*, $4\,C^{4}H^{2}O^{2}(C^{26}H^{10}O^{10})$, en atomes :

$$C^{13}H^{6}O^{10}(C^{2}H^{3}O)^{4},$$

se prépare en chauffant l'acide euxanthonique avec un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, fusibles à 118-119 degrés (Herzig).

L'*acide tétréthyleuxanthonique*, $C^{26}H^{6}(C^{4}H^{5})^{4}O^{10}$, s'obtient en chauffant l'acide avec de l'iodure d'éthyle et de la potasse.

Il cristallise en aiguilles ou en lamelles blanches, fusibles à 93-95 degrés. La potasse alcoolique est sans action sur lui à la chaleur du bain-marie.

L'acide euxanthonique fournit encore :

1° Une *oxime*, $C^{26}H^{9}AzO^{8}$, qui cristallise en aiguilles blanches, à peine solubles dans l'eau, fondant à 233-235 degrés en brunissant;

2° Une *hydrazone*, $C^{38}H^{16}Az^{2}O^{8}$, qui cristallise dans l'alcool faible en aiguilles fusibles à 203-205 degrés (H.).

La théorie fait prévoir l'existence de plusieurs isomères de l'acide euxanthonique. On obtient l'un d'eux, l'acide *iso-euxanthonique :*

$$C^{26}H^{10}O^{10} + H^{2}O^{2},$$

en traitant par la potasse en fusion l'iso-euxanthone.

Cet acide est soluble dans l'eau bouillante; il fond vers 200 degrés, en perdant de l'eau et en reproduisant son générateur.

Euxanthone.

Équiv... $C^{26}H^{8}O^{8} = C^{26}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}O^{4}.$

Atom... $C^{13}H^{8}O^{4} = OH.C^{6}H^{3} < {O \atop CO} > C^{6}H^{3}.OH.$

Fig. 365.

Syn. — *Dioxyxanthone.* — *Oxyde de dioxyphénylencarbonyle.*

Elle existe, en même temps que l'acide euxanthique, en proportions variables, dans le jaune indien (*Purrhée* ou *Pioury*), sortes de bézoards d'un beau jaune à l'intérieur, plus ou moins verts dans les couches externes, qu'on retire de l'urine des bestiaux nourris avec les feuilles du manglier. Elle reste dans le résidu du jaune indien, après dissolution de l'acide euxanthique par le carbonate d'ammonium. On reprend ce résidu par la soude et on précipite par l'acide chlorhydrique; on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool.

L'euxanthone prend encore naissance :

1° Lorsqu'on chauffe l'acide euxanthique à 160-180 degrés : l'acide fond, dégage de l'eau et donne un sublimé jaune d'euxanthone;

2° Lorsqu'on dissout le même acide dans l'acide sulfurique concentré et qu'on précipite le soluté par l'eau. Même dédoublement avec l'acide sulfurique étendu, à une température de 130-140 degrés, l'acide se dédoublant en euxanthone et acide glycuronique, $C^{12}H^{10}O^{14}$:

$$C^{38}H^{18}O^{22} = C^{26}H^{8}O^{8} + C^{10}H^{12}O^{14};$$

3° En faisant réagir l'anhydride acétique sur un mélange d'acide β-résorcylique et d'acide hydroquinon-carbonique, puis distillant le produit obtenu (Graebe) :

$$C^{14}H^6O^8 + C^{14}H^6O^8 = C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{26}H^8O^8.$$

Cette synthèse est analogue à la préparation de l'oxyde de diphénylène-acétone au moyen de l'acide salicylique, d'après la méthode de Perkin;

4° Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique à travers une solution d'acide euxanthique dans l'alcool absolu.

L'euxanthone cristallise en aiguilles jaunes, ou en lamelles sublimables, peu solubles dans l'eau, l'alcool froid et l'éther, facilement dans l'éther bouillant, ainsi que dans l'ammoniaque et les alcalis avec une couleur jaune; elle se sépare sans altération lorsqu'on évapore sa solution ammoniacale. Elle donne avec les halogènes des produits de substitution (Erdmann); avec l'acide nitrique, on obtient des dérivés nitrés, les *acides porphyrique* et *oxporphyrique* d'Erdmann. Chauffé au rouge sombre avec la poudre de zinc, elle fournit de la benzine, du diphényle et du carbodiphénylène, $C^{26}H^8O^2$, corps cristallin qui fond à 99 degrés et bout à 310-312 degrés.

Traitée par l'anhydride acétique, elle engendre un dérivé diacétylé :

$$2C^4H^2O^2(C^{26}H^8O^6),$$

qui cristallise dans l'acide acétique en cristaux incolores, fusibles à 183-185 degrés. Chauffée avec un grand excès d'iodure d'éthyle, en présence de la potasse, elle engendre la *monéthyl-euxanthone :*

$$C^{26}H^4(\underline{H^2O^2})(C^4H^6O^2)O^4,$$

qui cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 144-145 degrés (Herzig).

La *diéthyl-euxanthone*, $C^{26}H^4(\underline{C^4H^6O^2})^2O^4$, prend naissance lorsqu'on soumet le dérivé précédent à l'action prolongée de la potasse et de l'iodure d'éthyle. Elle cristallise en longues aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 124-126 degrés.

Iso-euxanthone.

Équiv... $C^{26}H^8O^8 = C^{26}H^4(\underline{H^2O^2})O^4.$

Atom... $C^{13}H^8O^4 = OH.C^6H^3 < \begin{smallmatrix} O \\ CO \end{smallmatrix} > C^6H^3.OH.$

OH — O — OH
—CO—

Fig. 366.

La théorie prévoit l'existence de plusieurs corps isomériques avec l'euxanthone.

L'iso-euxanthone a été préparée par Kostanecki et Bistrzycki en distillant au bain de sable l'acide β-résorcylique avec une fois et demie son poids d'anhydride acétique :

$$2C^{14}H^{6}O^{8} = C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} + C^{26}H^{8}O^{8}.$$

Il passe un mélange d'acide et d'anhydride acétiques et il reste une masse vitreuse qu'on soumet, par petites portions, à la distillation sèche ; il se sublime de longues aiguilles jaunes, fusibles à 243 degrés (B. et K.), à 245-246 degrés (corr.) (Graebe).

Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, les alcalis, l'acide sulfurique ; ses solutions sont jaunes, mais moins foncées que celles de l'euxanthone. Elle donne avec le chlorure ferrique une coloration gris verdâtre, avec l'acétate de plomb un précipité jaune ; en solution ammoniacale, elle précipite en jaune clair par le sulfate de magnésie.

Traitée par l'eau et par l'amalgame de sodium, elle fournit une solution rouge sang ; ce soluté, additionné d'acide chlorhydrique, laisse précipiter des flocons, qui se dissolvent en jaune dans l'alcool et en rouge dans l'acide sulfurique (B. et K.).

Le *dérivé acétylé* est en cristaux confus, fondant à 124-130 degrés (G.).

β-*iso-euxanthone*.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{8} = C^{26}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}O^{4}.$

Atom... $C^{13}H^{8}O^{4} = OH.C^{6}H^{3}<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO}>C^{6}H^{3}.OH.$

FIG. 367.

Obtenue en partant de la dinitroxanthone β, fusible à 260 degrés, préparée en premier lieu par Salzmann et Wichelhaus en attaquant la xanthone à froid par l'acide nitrique fumant.

Le *dérivé diacétylé*, $2C^{4}H^{2}O^{2}(C^{26}H^{8}O^{8})$, cristallise en aiguilles fusibles à 175 degrés (G.).

Xanthone.

Équiv... $C^{26}H^{8}O^{4}.$

Atom... $C^{13}H^{8}O^{2} = C^{6}H^{4}<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO}>C^{6}H^{4}.$

D'après Graebe, le pivot du groupe de l'euxanthone est la xanthone, *oxyde*

de diphénylène-cétone ou oxyde de diphénylencarbonyle, qu'on peut représenter par le schéma suivant :

Fig. 368.

Ce composé a été observé pour la première fois par Kolbe et Lautemann et désigné sous le nom de lasylate de phényle; Graebe, Behr et Van Dorp l'ont remarqué parmi les produits de l'action de l'oxyde de plomb sur le phénol. Il a ensuite été obtenu par Wichelhaus et Salzmann en oxydant l'oxyde de diphénylène-méthylène, $C^{26}H^{10}O^{2}$; par Perkin et Goldschmidt, en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'acide salicylique; par Seifert dans la distillation du salol, ce qui fournit de l'acide phénylsalicylique, que l'acide sulfurique transforme en xanthone (Graebe).

On le prépare en distillant un mélange de phosphate de phényle et de salicylate de sodium ; le produit de la distillation est lavé à la soude et purifié par cristallisation dans l'alcool à 50 degrés.

Seifert chauffe le salicylate de phényle (salol) dans un appareil à reflux ; en distillant le résidu, il passe d'abord du phénol, puis le thermomètre monte rapidement à 360 degrés et on recueille un produit qui cristallise dans le récipient :

$$2C^{12}H^{4}(C^{14}H^{6}O^{6}) = C^{2}O^{4} + 2C^{12}H^{6}O^{2} + C^{26}H^{8}O^{4}.$$

La xanthone cristallise en aiguilles fusibles à 170-171 degrés (S.), à 173-174 degrés (R.). Elle est à peine soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et dans l'alcool froids, davantage dans la benzine et le chloroforme. Elle distille à 349-350 degrés sous la pression de $0^{m},73$ (G.). Elle donne des produits de substitution avec le hrome (Behr et von Dorp), avec l'acide nitrique (W. et S.); la poudre de zinc la transforme en oxyde de diphénylène-méthylène, fusible à 100°,5; la potasse fondue, en dioxybenzophénone. On a vu précédemment que l'euxanthone est une dioxyxanthone (G.).

L'*oxyxanthone*, $C^{26}H^{8}O^{6}$, a été obtenue par Michael en traitant par le chlorure de zinc un mélange de résorcine et d'acide salicylique. Il se fait un produit identique lorsqu'on fait réagir un mélange d'acide salicylique et d'acide résorcylique, en présence de l'anhydride acétique (G.).

Elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, brillantes, à peine solubles dans l'eau froide, fort peu dans l'eau bouillante, fusibles à 146-147 degrés; les alcalis la convertissent à froid en phénates cristallisés.

III

ACIDES $C^{30}H^{14}O^{10}$.

ACIDE DÉHYDROBENZYLIDÈNE-DIACÉTACÉTIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^{5}$.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{30}H^{14}O^{10})$, prend naissance, en même temps que l'éther benzylidène-diacétacétique, lorsqu'on ajoute de l'éthylamine dans une solution alcoolique de benzaldéhyde et d'éther acétylacétique :

$$C^{14}H^6O^2 + 2\,C^4H^4(C^8H^6O^6) = 2\,H^2O^2 + 2\,C^4H^4(C^{30}H^{14}O^{10}).$$

Il cristallise dans la ligroïne en gros prismes brillants, fusibles à 87-88 degrés ; il est très soluble dans les dissolvants usuels (Hantzsch).

IV

ACIDES $C^{32}H^{16}O^{10}$.

ACIDE ANISILIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{16}O^{10} = C^{28}H^6(C^2H^4O^2)^2(H^2O^2)O^4$.
Atom... $C^{16}H^{16}O^5 = (CH^3O.C^6H^4)^2.C(OH).CO^2H$.

On évapore une solution de 10 grammes de potasse caustique dans 5 grammes d'eau, jusqu'à pellicule, puis on ajoute 1 gramme d'anisile, $C^{32}H^{14}O^8$; on chauffe, on mélange exactement, on laisse refroidir; on reprend la masse par l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique (Boesler).

Cristallisé dans l'alcool étendu, l'acide anisilique est en fines aiguilles blanches, fusibles à 164 degrés; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; l'acide sulfurique le dissout avec une couleur violette, qui disparaît par une affusion d'eau.

Les oxydants le transforment en diméthyldioxybenzophénone, $C^{30}H^{14}O^6$; il suffit pour cela d'additionner une solution acétique d'acide anisilique d'une solution concentrée de dichromate de potassium et de chauffer jusqu'à cessation de dégagement gazeux. Le produit, précipité par l'eau, cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 144 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, la benzine et le chloroforme.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{15}BaO^{10}$ (à 100 degrés), cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau (B.).

V

ACIDE DIANISYLPENTALACTONIQUE.

Équiv... $C^{38}H^{22}O^{10}$.
Atom... $C^{19}H^{22}O^{5}$.

Lorsqu'on fait réagir l'amalgame de sodium sur une dissolution alcaline d'acide pentolique, on obtient l'acide dianisylpentylénique, $C^{38}H^{20}O^{8}$; une hydrogénation plus complète ne conduit pas à l'acide dianisylvalérique, $C^{38}H^{22}O^{8}$, mais le brome fournit un dérivé, $C^{38}H^{20}Br^{2}O^{8}$, qui se décompose et perd de l'acide bromhydrique lorsqu'on cherche à le faire cristalliser dans le chloroforme. Il en résulte un acide monobromé, $C^{38}H^{19}BrO^{8}$, qui cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles, fusibles à 136 degrés, insolubles à froid dans les carbonates alcalins : c'est le dianisylbromopentolactone, que l'amalgame de sodium transforme en dianisylpentolactone, $C^{38}H^{20}O^{8}$, en atomes :

$$C^{19}H^{20}O^{4} = C^{7}H^{7}O.\underset{|}{CH}.CH^{2}.\underset{|}{CH}.CH^{2}.C^{7}H^{7}O$$
$$O\text{———}CO.$$

Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'acide acétique le dissout à chaud et l'abandonne en prismes épais, fusibles à 83 degrés.

L'oxyacide correspondant, qui est assez stable, cristallise dans l'éther.

Le *sel de baryum* est gommeux (Brown).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{10}$.

Baeyer. — Euxanthone et acide euxanthonique. *Soc. chim.*, XII, 475.
Behr et van Dorp. — Action de l'oxyde de plomb sur le phénol. *Soc. chim.*, XXII, 301.
Boesler. — Cumoïne et cumoïdine : acide anisilique. *Soc. chim.*, XXXVI, 583.
Brown. — Sur l'acide dianisylpentolique et ses dérivés. *Soc. chim.* [3], IV, 51.
Bülow. — Sur l'éther phtalylacéto-acétique. *Soc. chim.*, XLVII, 600.
Feer et Graebe. — Sur la constitution de l'euxanthone et de l'acide euxanthonique. *Soc. chim.*, XLVII, 718.
Fisher et Koch. — Sur l'éther phtalylacéto-acétique. *Soc. chim.*, XL, 439.
Graebe. — Nouveau mode de formation de l'oxyde de diphénylène. *Soc. chim.*, XXII, 301.
— Sur un isomère de l'euxanthone. *Ibid.*, XL, 496.
— Synthèse de l'euxanthone. *Ibid.* [3], II, 562.
— Sur l'acide phénylsalicylique et l'oxyde de diphénylacétone. *Ibid.*, L, 570.
— Recherches sur le groupe de l'euxanthone. *Ibid.* [3], IV, 196.
Hantzsch. — Action du benzaldéhyde sur l'éther acétylacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVIII. 2584.
Herzig. — Dérivés de l'acide euxanthonique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 51.
Kostanecki. — Formation de l'acide euxanthique au moyen de l'euxanthone dans l'organisme animal. *Soc. chim.*, XLVII, 720.

KOSTANECKI. — Sur un nouvel isomère de l'euxanthone, l'iso-euxanthone. *Soc. chim.*, XLVI, 236.
LAUTMANN et KOLBE. — Sur le lasylate de phénylc. *Rép. de chim. pure*, II, 472.
MICHAEL. — Action des oxyacides aromatiques sur les phénols. *Soc. chim.*, XLII, 368.
RICHTER. — Sur l'oxyde de carbonyldiphényle et l'oxyde diphénylène-acétone. *Soc. chim.*, XLII, 280.
SALZMANN et WICHELHAUS. — Recherches sur l'euxanthone. *Soc. chim.*, XXX, 402.
SEIFERT. — Action de la chaleur sur le salicylate de phényle. *Soc. chim.*, XLV, 605.
SPIEGEL. — Sur l'acide euxanthique et l'euxanthone. *Soc. chim.*, XXXIX, 276; XLIII, 93.

CHAPITRE X

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{28}H^{10}O^{10}$.

I

ACIDE DIOXYBENZOYBENZOIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{10} = C^{28}H^{6}(H^{2}O^{2})^{2}O^{6} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{5} = (OH)^{2}.\overline{C^{6}H^{3}.CO.C^{6}H^{4}.CO^{2}H} + H^{2}O$.

Syn. — *Résorcinphtaléine.*

Lorsqu'on fait bouillir avec un excès de soude la fluorescéine, la solution brune laisse déposer des cristaux et se colore en violet foncé; une affusion d'eau fait reprendre au soluté sa couleur primitive et les acides précipitent la fluorescéine non altérée; mais, lorsqu'on pousse plus loin l'action de la soude, jusqu'au point où une addition d'eau fournisse un soluté jaune sale, l'acide chlorhydrique précipite peu à peu des cristaux jaunâtres, et les eaux mères fournissent alors des lamelles nacrées, incolores ou jaunes. On reprend ces dernières par une lessive de soude, on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique, puis on ajoute de l'alcool : par un repos prolongé, il se dépose des cristaux jaunâtres, mats et striés, constituant un acide monobasique et diphénolique, la monorésorcine-phtaléine, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{40}H^{12}O^{10} + 2H^{2}O^{2} = C^{12}H^{6}O^{4} + C^{28}H^{10}O^{10}.$$

Ainsi, la soude hydrate la fluorescéine et la dédouble en résorcine et monophtaléine. Les cristaux déposés en premier lieu sont hydratés.

La résorcinphtaléine est en grands cristaux striés, hydratés, lorsqu'ils se forment dans l'alcool dilué; elle perd son eau de cristallisation dans le vide et fond à 200 degrés, mais elle se décompose déjà au-dessous de cette température lorsqu'on la chauffe pendant longtemps. Elle est peu soluble dans l'eau

chaude, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; les alcalis la dissolvent avec une coloration jaune.

Chauffée au delà de son point de fusion, elle se change en fluorescéine, eau et anhydride phtalique; l'action finale des alcalis fondus donne naissance à de la résorcine et à de l'acide benzoïque.

Ses sels ne paraissent pas susceptibles de cristalliser.

Dibromorésorcine-phtaléine.

Équiv... $C^{28}H^{8}Br^{2}O^{10} = C^{28}H^{4}Br^{2}O^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})(O)^{4}$.
Atom... $C^{14}H^{8}Br^{2}O^{5} = (OH)^{2}$.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie une solution alcaline bleue d'hydrate d'éosine, elle devient jaune brun; en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution étendue d'eau, il se forme un précipité jaune sale; on le dissout dans l'alcool chaud, on ajoute de l'eau et on continue à chauffer : il se dépose alors brusquement de petits cristaux dibromés, à peine colorés, tandis que l'eau mère retient en dissolution de la dibromorésorcine, fusible à 92-93 degrés.

On arrive au même résultat en chauffant vers 140 degrés 1 partie d'éosine soluble avec 20 parties de soude à 50 pour 100 (B.).

Ce dérivé dibromé cristallise en petites tables rhombiques, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool bouillant et dans les alcalis, avec une coloration jaune. Il fond à 218-220 degrés, et cristallise par le refroidissement; à une température plus élevée, il se décompose. Il perd tout son brome sous l'influence de l'amalgame de sodium (B.).

II

ACIDE DE GRIESS.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{5}$.

Il se forme, en même temps que l'acide amidobenzoïque, lorsqu'on fait bouillir avec de l'ammoniaque l'acide diazoamidobenzoïque :

$$2C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8} + H^{2}O^{2} = 2Az^{2} + 2C^{14}H^{7}AzO^{4} + C^{28}H^{10}O^{10}.$$

C'est une poudre amorphe, rouge garance, insoluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool et dans les alcalis.

La solution ammoniacale donne avec les sels métalliques des précipités bruns, amorphes (G.).

II

ACIDES $C^{30}H^{12}O^{10}$.

I

ACIDE BENZHYDRYLISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^{10} = C^{30}H^{10}O^{2}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^{5} = C^{6}H^{5}.CH(OH).C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

Cet acide ne semble pas pouvoir exister à l'état libre, car, dès qu'on cherche à l'isoler, il se dédouble en eau et en anhydride, $C^{30}H^{10}O^{8}$. On obtient ce dernier en faisant réagir le zinc et l'acide chlorhydrique sur une solution aqueuse d'acide benzoylisophtalique :

$$C^{30}H^{10}O^{10} + H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{30}H^{10}O^{8}.$$

Cet anhydride cristallise dans l'alcool dilué en fines aiguilles, fusibles à 206-207 degrés. C'est un acide monobasique, soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool absolu chaud.

Traité par les alcalis en excès, il fournit des sels $C^{30}H^{10}M^{2}O^{10}$, qui ne subsistent qu'en solutions alcooliques, car une affusion d'eau sépare aussitôt de l'alcali et il reste des sels répondant à la formule $C^{30}H^{9}MO^{8}$.

Le *sel de calcium*, qui est très soluble dans l'eau, est précipité par l'alcool en une masse gélatineuse, qui devient granuleuse par un repos prolongé.

Le *sel de baryum*, $2C^{30}H^{9}BaO^{8} + 5Aq$, est en aiguilles peu solubles dans l'alcool dilué.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{9}AgO^{8}$, est un précipité blanc, pulvérulent.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{30}H^{10}O^{8})$, qui résulte de l'action de l'éther iodhydrique sur le sel précédent, est en prismes ou en tablettes brillantes, fusibles à 114-115 degrés (Zincke).

II

ACIDE BENZHYDRYLTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^{10} = C^{30}H^{10}O^{2}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^{5} = C^{6}H^{5}.CH(OH).C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

L'acide benzoyltéréphtalique se comporte comme son isomère l'acide benzoylisophtalique sous l'influence du zinc et de l'acide chlorhydrique : il fixe une

molécule d'hydrogène et se dédouble aussitôt en eau et en anhydride, $C^{30}H^{10}O^{8}$ (Weber).

Le *sel de calcium*, $C^{30}H^{9}CaO^{8} + 3Aq$, est sous forme d'une poudre granuliforme.

III

ACIDE BENZHYDROLDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^{10} = C^{30}H^{10}O^{2}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^{5} = OH.CH(C^{6}H^{4}.CO^{2}H)^{2}$.

Obtenu en solution alcaline par Graebe et Juilliard en chauffant à 125 degrés, pendant quelques minutes, 1 partie d'acide diphtalique avec 10 parties de potasse à 50 pour 100 :

$$C^{32}H^{10}O^{12} + H^{2}O^{2} = C^{2}O^{4} + C^{30}H^{12}O^{10}.$$

Dès qu'on cherche à mettre l'acide en liberté, il se dédouble en eau et en anhydride.

La solution alcaline, oxydée par le permanganate de potassium, donne de l'acide benzophénone-dicarbonique, $C^{30}H^{10}O^{10}$; avec l'acide iodhydrique et le phosphore, on obtient par des réductions successives : l'acide diphénylméthane-dicarbonique, $C^{30}H^{12}O^{8}$; l'acide anthranolcarbonique, $C^{30}H^{10}O^{6}$; et, finalement, l'acide α-hydranthracène-carbonique, $C^{30}H^{12}O^{4}$.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{10}Ba^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, pulvérulent (G. et J.).

Anhydride benzhydroldicarbonique.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.\overbrace{CH.C^{6}H^{4}.CO}^{O}$.

Il prend naissance non seulement avec l'acide ci-dessus, mais encore :

1° Lorsqu'on chauffe l'anhydride benzhydroltricarbonique :

$$C^{32}H^{10}O^{12} = C^{2}O^{4} + C^{30}H^{10}O^{8};$$

2° Lorsqu'on chauffe avec de la limaille de zinc et de l'acide acétique l'acide o-benzophénone-dicarbonique (G. et J.) :

$$C^{30}H^{10}O^{10} + H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{30}H^{10}O^{8}.$$

Il cristallise dans l'alcool en cristaux rhomboédriques, fusibles à 203 degrés (G. et J.), fort peu solubles, car 100 parties d'eau n'en prennent que 0,022

à 23 degrés; par contre, il est très soluble dans l'alcool absolu, l'éther et le chloroforme. Les lessives alcalines le transforment en acide $C^{30}H^{12}O^{10}$. Il s'unit à la phénylhydrazine, mais non à l'hydroxylamine.

Chauffé fortement, il fournit un sublimé pulvérulent, isomérique, qui fond à 171-172 degrés, lentement soluble dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins, finalement dans la soude, d'où les acides reprécipitent le générateur, fusible à 203 degrés.

Il se comporte vis-à-vis des bases comme un acide monobasique.

Le *sel de baryum*, $2C^{30}H^{9}BaO^{8} + 5Aq$, est un précipité pulvérulent, insoluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{30}H^{9}CuO^{8} + 3Aq$, est un précipité bleuâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans la soude qui se colore en bleu.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{9}AgO^{8}$, est un précipité blanc, insoluble.

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}(C^{30}H^{10}O^{8})$, se prépare avec l'anhydride, l'esprit de bois et l'acide chlorhydrique. Il est en lamelles fusibles à 154-155 degrés (G. et J.).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{30}H^{10}O^{8})$, est en aiguilles fusibles à 99°,5.

Acide dinitrobenzhydroldicarbonique.

Équiv... $C^{30}H^{10}(AzO^{4})^{2}O^{10}$.
Atom... $C^{15}H^{10}(AzO^{2})^{2}O^{5}$.

On obtient l'anhydride de cet acide, $C^{30}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{8}$, lorsqu'on chauffe au bain-marie l'anhydride précédent avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique à 1,42.

Il cristallise dans l'acide acétique en prismes fusibles à 270-280 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{30}H^{10}(AzO^{4})^{2}O^{10}]$, cristallise dans l'alcool et fond à 146-148 degrés (G. et J.).

IV

ACIDE MÉTHYLRÉSORCINPHTALOYLIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^{10} = C^{28}H^{6}O^{6}(\underline{H^{2}O^{2}})(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})$.

Atom... $C^{15}H^{12}O^{5} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CO.C^{6}H^{3}{<}^{OH}_{OCH^{3}}$.

Obtenu par Quenda en traitant un mélange de diméthylrésorcine et d'anhydride phtalique par la méthode de Crafts et Friedel. Théoriquement, il devrait se produire un dérivé diméthylé, mais il se dégage du chlorure de méthyle. Il est probable dès lors que, dans la première phase de la réaction, l'acide chlorhydrique transforme la diméthylrésorcine en éther méthylchlorhydrique

et monométhylrésorcine, dernier corps qui entre en réaction avec l'anhydride phtalique.

L'acide monométhylrésorcinphtaloylique se dépose dans l'éther en cristaux incolores, peu solubles dans l'eau, même à chaud, solubles dans l'éther.

La solution aqueuse précipite les solutés métalliques.

Les *sels de baryum* et *d'argent* cristallisent à l'état anhydre (Quenda).

III

ACIDES $C^{32}H^{14}O^{10}$.

ACIDE HYDROXYDIPHTALIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^{10} = C^{32}H^{12}(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{16}H^{14}O^5 = CO^2H.C^6H^4.CH^2.CH(OH).C^6H^4.CO^2H$.

Wislicenus a étudié l'action de la poudre de zinc seule ou en présence de l'acide acétique glacial sur l'anhydride phtalique, $C^{16}H^4O^6$. Dans le premier cas, il se forme du diphtalyle, $C^{32}H^8O^8$, et du phtalate de zinc :

$$4C^{16}H^4O^6 + 2Zn^2 = 2C^{16}H^4Zn^2O^8 + C^{32}H^8O^8.$$

Dans le second, la réaction est plus complexe : il se forme d'abord du diphtalyle sous l'influence du métal, puis l'hydrogène naissant transforme en partie l'anhydride en phtalide :

$$C^{16}H^4O^6 + 2H^2 = H^2O^2 + C^{16}H^6O^4.$$

Avec le diphtalyle, on obtient d'abord de l'hydrodiphtalyle, $C^{32}H^{10}O^8$, lequel fixe encore une molécule d'hydrogène pour le convertir en acide hydrodiphtalyl-lactonique, $C^{32}H^{12}O^8$.

Par l'action du zinc et de l'acide acétique, on a donc finalement un mélange de diphtalyle, d'hydrodiphtalyle, de diphtalide et d'acide lactonique. Bouilli avec les alcalis, ce dernier se transforme dans l'acide correspondant, qu'on met en liberté par un acide.

L'acide hydrodiphtalique cristallise en prismes incolores, fondant à 170 degrés, en reproduisant son générateur. La même transformation s'opère déjà lorsqu'on cherche à le faire cristalliser à chaud dans l'alcool, ou lorsqu'on le chauffe seul à 120 degrés, pendant une demi-heure (Hasselbach).

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{32}H^{12}O^{10})$, est un liquide sirupeux, qui prend naissance lorsqu'on attaque le sel d'argent par l'éther éthyliodhydrique (H.).

Acide hydrodiphtalyl-lactonique.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{8}$.

Atom... $C^{16}H^{12}O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CH.C^{6}H^{4}.CO$ (pont —O— entre CH et CO).

On dissout 200 grammes d'anhydride phtalique dans 1000 grammes d'acide acétique glacial, on chauffe au bain-marie et on ajoute par petites proportions de la poudre de zinc. Dans cette réaction, la température s'élève et il ne se dégage de l'hydrogène que vers la fin de l'opération. Après avoir introduit 30 grammes de métal, on filtre, et, par le refroidissement, le diphtalyle cristallise; en ajoutant alors de l'eau à la liqueur acide, il se dépose un mélange d'hydrodinaphtyle et d'acide lactonique. On reprend ce mélange par le carbonate sodique, qui s'empare seulement de ce dernier, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique et qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool absolu bouillant.

Il cristallise en prismes courts, vitreux, fondant à 198°,5 (W.); il est à peine soluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, très soluble à chaud. C'est un corps très stable, que la potasse à chaud convertit en acide hydrodiphtalique. Chauffé à 200 degrés avec de l'acide iodhydrique concentré, il se change en acide dibenzyldi-o-carbonique, $C^{32}H^{14}O^{8}$. Le cyanure de potassium, à chaud, engendre un nitrile qui fournit à la saponification l'acide stilbènediorthocarbonique, lequel reproduit l'acide lactonique lorsqu'on le chauffe au-dessus de son point de fusion (Hasselbach).

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{11}AgO^{8}$, est un précipité blanc, pulvérulent.

IV

ACIDES $C^{34}H^{16}O^{10}$.

ACIDE LOBARIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{16}O^{10}$.
Atom... $C^{17}H^{16}O^{5}$.

Acide mal connu, signalé par Knopp dans le pin des montagnes (*Lobaria adusta*), et dans certains lichens du genre *Parmelia*, notamment le *Parmelia saxatilis*.

On fait avec le lichen pulvérisé un extrait éthéré, qu'on reprend par l'alcool absolu bouillant; on ajoute de la benzine et on abandonne le tout à l'évaporation spontanée. Il se précipite peu à peu des mamelons insolubles dans l'eau pure et dans l'eau de baryte, solubles dans la potasse (K.).

V

ACIDES $C^{38}H^{20}O^{10}$.

ACIDE GAIACONIQUE.

Équiv... $C^{38}H^{20}O^{10}$.
Atom... $C^{19}H^{20}O^{5}$.

Cet acide, dont la formule n'est pas connue avec certitude, a été signalé, en 1862, par Hadelich dans la résine de gaïac.

Pour l'isoler, on évapore à sec les eaux mères de la préparation de l'acide résinogaïacique, on épuise le résidu par l'alcool absolu et on précipite le soluté par l'acide carbonique; on le débarrasse d'une matière étrangèreen le repr e-nant par l'éther.

Il est amorphe, fusible vers 95-100 degrés, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique glacial. Ses solutés dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée; la solution alcoolique précipite la baryte et les sels de plomb.

C'est un acide faible, qui décompose cependant les carbonates.

Chauffé en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique saturé à zéro, il donne du chlorure de méthyle et de la pyrocatéchine; il faut chauffer sept à huit heures à 130-140 degrés (Herzig); traité en solution éthérée par l'acide nitreux, il se convertit en dinitrogaïacol, fusible à 122-123 degrés; enfin, il fournit un dérivé acétylé avec l'anhydride acétique (H.).

Les *sels alcalins* sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.
Les *sels de chaux* et *de plomb* sont insolubles.

VI

ACIDES $C^{60}H^{42}O^{10}$.

ACIDE DIALANTIQUE.

Équiv... $C^{60}H^{42}O^{10}$.
Atom... $C^{30}H^{42}O^{5}$.

Suivant Kallen, qui a étudié l'hélénine et le camphre d'aunée, lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide alantique, $C^{30}H^{22}O^{6}$, il se forme, indépendamment d'un peu d'éther alantique, de grandes tables rhombiques, incolores, fondant vers 140 degrés en dégageant

de l'acide chlorhydrique, ayant pour formule $C^{30}H^{21}ClO^{4}$. La potasse en excès le transforme en un nouvel acide, l'acide dialantique, qui peut donner avec les bases deux séries de sels. C'est une poudre blanche, amorphe, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel de potassium neutre* est formé de lamelles nacrées, peu solubles.

Le *sel d'argent*, $C^{60}H^{40}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité floconneux, fort peu soluble dans l'eau (K.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{10}$.

BAEYER. — Sur les combinaisons de l'acide phtalique avec les phénols : fluorescéine et monorésorcine-phtaléine. *Soc. chim.*, XXVII, 67.

GRAEBE et JUILLIARD. — Acides benzylorthocarbonique et benzylhydrodicarbonique. *Soc. chim.*, L, 570; [3], I, 629.

GRIESS. — Sur l'acide diazodiamidobenzoïque : acide de l'acide amidobenzoïque. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVII, 37.

HADELICH. — Sur la résine de gaïac et l'acide gaïaconique. *Bull. Soc. chim.*, P. V., 271 (1863).

HERZIG. — Sur les acides gaïaconique et gaïacétique. *Soc. chim.*, XXXIX, 462.

KALLEN. — Sur l'hélénine et le camphre d'aunée : acides alantique et dialantique. *Soc. chim.*, XXVI, 411.

KNOPP. — Sur l'acide labanique. *Jahresb. der Chem.*, 806 (1872).

LUENDA. — Acide monométhylrésorcine-phtaloylique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 135.

WEBER. — Acide benzhydryltéréphtalique. *Jahresb. der Chem.*, 403 (1878).

WISLICENUS. — Réduction de l'anbydride phtalique par la poudre de zinc et l'acide acétique : acides hydrodiphtalyl-lactonique et hydroxydiphtalique. *Soc. chim.*, XLV, 43.

ZINCKE. — Sur un produit de réduction de l'acide benzoylisophtalique. *Soc. chim.*, XXIV, 313.

CHAPITRE XI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{30}H^{10}O^{10}$.

I

ACIDE BENZOYLISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{10} = C^{16}H^{5}(C^{14}H^{5}O^{2})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^{5} = C^{6}H^{5}.CO.C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

Le benzylisoxylène, $C^{30}H^{16}$, en atomes :

$$C^{15}H^{16} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2},$$

résultant de l'action du chlorure de benzyle sur l'isoxylène, donne par oxydation, sous l'influence de l'acide chromique, un acide que Zincke a désigné sous le nom de benzoylisophtalique :

$$C^{30}H^{16} + 8O^{2} = 3H^{2}O^{2} + C^{30}H^{10}O^{10}.$$

On le purifie en le faisant cristalliser dans la benzine ou le toluène.

Il cristallise dans l'alcool faible en croûtes épaisses, peu solubles dans l'eau, même à chaud, assez solubles dans l'éther et l'acide acétique; il fond à 278-280 degrés. Soumis à l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique, il fournit non l'acide benzhydrylisophtalique, mais son anhydride, $C^{30}H^{10}O^{8}$, fusible à 206 degrés; avec l'amalgame de sodium, on obtient l'acide benzylisophtalique, $C^{30}H^{12}O^{8}$.

Le *sel de calcium*, $C^{30}H^{8}Ca^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est en petites aiguilles ou en lamelles notablement plus solubles à froid qu'à chaud.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{8}Ba^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, est en aiguilles beaucoup plus solubles à froid qu'à chaud.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{8}Ag^{2}O^{10}$, est une poudre insoluble (Z.).

L'*éther diméthylique*, $2C^{2}H^{2}(C^{30}H^{10}O^{10})$, obtenu au moyen du sel précédent

et de l'iodure de méthyle, fond à 117-118 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool.

L'*éther diéthylique*, 2 $C^4H^4(C^{30}H^{10}O^{10})$, est en longues aiguilles, fusibles à 95 degrés, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et le chloroforme (Z.).

II

ACIDE BENZOYLTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{10} = C^{16}H^5(C^{14}H^5O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^5 = C^6H^5.CO.C^6H^3(CO^2H)^2$.

Obtenu par Weber en oxydant par le mélange chromique le benzylcymol, $C^{34}H^{20}$, en atomes :

$$C^{17}H^{20} = C^6H^5.CH^2.C^{10}H^{13}.$$

Elbs a préparé le même corps en oxydant, à 170-180 degrés, le benzyl-p-xylylacétone avec l'acide azotique d'une densité de 1,15.

Cet acide, qui fond au-dessus de 290 degrés, est à peine soluble dans l'eau et dans le toluène, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le zinc et l'acide chlorhydrique le transforment en acide benzhydrylisophtalique, et l'amalgame de sodium en acide $C^{30}H^{12}O^4$.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^8Ba^2O^{10} + 5H^2O^2$, est en cristaux granuliformes, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{30}H^8Ca^2O^{10} + H^2O^2$, ressemble au précédent.

L'*éther diméthylique*, 2 $C^2H^2(C^{30}H^{10}O^{10})$, cristallise en aiguilles fusibles à 100-101 degrés (W.).

L'*éther diéthylique*, 2 $C^4H^4(C^{30}H^{10}O^{10})$, est en prismes quadratiques, fusibles à 100-101 degrés (W.).

III

ACIDE O-BENZOPHÉNONE-DICARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^{10} = CO(C^6H^4.CO^2H)^2$.

On chauffe pendant trois heures, au bain-marie, une solution de 10 parties d'anhydride de l'acide benzhydryldicarbonique et 5 parties de soude dans 200 parties d'eau, avec une solution saturée à chaud contenant 6,5 parties de permanganate de potassium; ou encore, on oxyde avec le même réactif, en solution alcaline, l'acide o-diphénylméthane-dicarbonique (Graebe et Juilliard).

L'acide o-benzophénone-dicarbonique est en cristaux peu solubles à froid dans l'eau, davantage dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Il fond à 150 degrés, en se décomposant et en se transformant complètement en anhydride vers

200 degrés ; le permanganate l'oxyde lentement et le transforme finalement en acide phtalique.

Il se combine à la phénylhydrazine et à l'hydroxylamine.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{8}Ba^{2}O^{10} + 5H^{2}O^{2}$, se dépose en prismes brillants, dont 0,236 exigent 100 parties d'eau à 13 degrés pour se dissoudre. Chauffé au rouge, ce sel dégage de l'anthraquinon.

L'*éther diméthylique*, $2C^{2}H^{2}(C^{30}H^{10}O^{10})$, se prépare en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur une solution de l'acide dans l'esprit de bois. Il est en lamelles très solubles dans l'alcool, fusibles à 85-86 degrés (G. et J.).

L'*éther éthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{30}H^{10}O^{10})$, est en longs prismes monocliniques, fusibles à 73-74 degrés.

Anhydride benzophénone-dicarbonique.

Équiv... $C^{30}H^{8}O^{8}$.

Atom... $C^{15}H^{8}O^{4} = CO^{2}.C^{6}H^{4}.C.C^{6}H^{4}.CO^{2}$.

Il se forme lorsqu'on chauffe l'acide au-dessus de son point de fusion; ou encore lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une solution aqueuse de l'acide, à laquelle on ajoute une solution alcoolique saturée d'acide et additionnée de son volume d'acide chlorhydrique concentré.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 212 degrés, sublimables sans décomposition. Il est peu soluble dans l'alcool, davantage dans la benzine et le chloroforme, insoluble dans l'eau et dans l'éther.

L'ammoniaque aqueuse ne le dissout pas, mais avec un soluté alcoolique on obtient deux acides fusibles à 251 et 284 degrés. Il se dissout à l'ébullition dans la lessive de soude et plus facilement dans le carbonate sodique pour reproduire son générateur. En solution acétique, la limaille de zinc le transforme en anhydride benzhydroldicarbonique, tandis que l'acide iodhydrique à 170 degrés donne par réduction l'acide diphénylméthane-dicarbonique, $C^{30}H^{12}O^{8}$; en présence d'un excès de phosphore et en chauffant à 190 degrés, la réduction est complète et on obtient l'hexaméthylanthracène, $C^{30}H^{18}$. Chauffé avec de l'acide sulfurique fumant, vers 190 degrés, il fournit de l'acide anthraquinon-sulfoné, que la potasse fondante convertit en alizarine, $C^{28}H^{8}O^{8}$.

Comme son générateur, il s'unit à l'hydroxylamine et à la phénylhydrazine (G. et J.).

IV

ACIDE BENZOPHÉNONE-P-DICARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{10}$.

Atom... $C^{15}H^{10}O^{5} = CO(C^{6}H^{4}.CO^{2}H^{2})$.

Tandis que le sel de calcium de l'acide m-cyanobenzoïque fournit à la distillation sèche du benzonitrile et du m-dicyanure de benzine, celui de l'acide

p-cyanobenzoïque donne du benzonitrile et un acétone, le p-dicyanobenzophénone. Ce corps, qui fond à 204°,5, est soluble dans l'alcool, l'éther et une grande quantité d'eau. Traité par la potasse alcoolique, il est saponifié et fournit l'acide benzophénone-p-dicarbonique.

Cet acide ressemble beaucoup à l'acide téréphtalique. Il est cristallin, sublimable avant fusion et si peu soluble dans l'eau qu'il en exige 50 000 parties environ pour se dissoudre.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^{30}H^{10}O^{10})$, cristallise en longues aiguilles fusibles à 138 degrés, tandis que l'éther méthylique de l'acide téréphtalique fond à 140 degrés et cristallise en prismes.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^8Ag^2O^{10} + 2\,AgO$, est sous forme d'un précipité blanc, insoluble dans l'eau (B.).

V

ACIDE DE WEILER.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^5 = CO(C^6H^4.CO^2H)^2$.

Il a été observé par Weiler dans l'oxydation du diméthylphénylméthane au moyen du mélange chromique ; il est accompagné d'acide toluylbenzoïque, $C^{30}H^{12}O^6$, lorsqu'on opère de la même manière sur le diméthylbenzophénone, $C^{30}H^{14}O^2$. C'est évidemment un acide benzophénone-dicarbonique, mais Weiler ne paraît pas l'avoir obtenu à l'état de pureté parfaite.

L'acétone dicrésylique, obtenu synthétiquement par Ador et Crafts avec l'oxychlorure de carbone et le toluène, fournit à l'oxydation deux acides qu'on peut séparer en passant par les sels potassiques : le premier, qui a pour formule $C^{30}H^{12}O^6$, est l'acide crésylbenzoïque, fusible à 228 degrés ; le second, $C^{30}H^{10}O^{10}$, sans doute l'acide de Weiler, fond et se sublime au-dessus de 300 degrés.

VI

ACIDE DE WEBER ET ZINCKE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^5$.

Dans la préparation du benzyltoluène, on obtient comme produit secondaire un carbure, $C^{42}H^{20}$, qui bout à 392-396 degrés et qui passe à 280-285 degrés sous la pression de 30 à 40 millimètres. Son oxydation par l'acide chromique le transforme en trois acides, dont deux sont des acides dibenzoylbenzoïques isomériques α et β, $C^{42}H^{14}O^8$, et dont le troisième a pour formule $C^{30}H^{10}O^{10}$. Ce dernier corps est fusible et donne un sel de baryum soluble dans l'eau.

En fondant l'acide α avec de la potasse, il se fait beaucoup d'acide benzoïque

et une petite quantité d'un acide $C^{30}H^{10}O^{10}$, qui paraît isomérique avec le précédent, car il n'est pas fusible (Weber et Zincke).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{30}H^{10}O^{10}$.

Brömme. — Acides aromatiques cyanurés isomériques : acide benzophénone-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLVII, 971.
Elbs. — Oxydation du p-cymylphénylcarbonyle : acide benzoylisophtalique. *Soc. chim.*, XLVIII, 740.
Graebe et Juilliard. — Acide benzophénone-dicarbonique. *Soc. chim.* [3], I, 629.
Weber. — Acide benzoyltéréphtalique. *Jahresb. der Chem.*, 402 (1878).
Zincke. — Acide benzoylisophtalique. *Soc. chim.*, XXIV, 313.
Zincke et Weber. — Produits secondaires de la préparation du benzyltoluène. *Soc. chim.*, XXIII, 323.

II

ACIDES $C^{32}H^{12}O^{10}$.

I

ACIDE PHTALYLDIPHÉNYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^{5} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.C(OH):C(C^{6}H^{5}).CO^{2}H$.

Le nitrile de cet acide, cyanure de benzylidenphtalide ou cyanobenzylidenphtalide, $C^{32}H^{9}AzO^{4}$, en atomes :

$$C^{16}H^{9}AzO^{4} = C^{6}H^{4}\left\langle \begin{matrix} C & -C(C^{6}H)^{5}.CAz \\ & >O, \\ CO & \end{matrix} \right.$$

a été préparé synthétiquement par Gabriel en faisant bouillir pendant deux heures, dans un appareil à reflux, 9 parties de cyanure de benzyle avec 13 parties d'anhydride phtalique et 2,5 parties d'acétate de soude sec ; on reprend le produit de la réaction par 3 parties d'alcool bouillant : par le refroidissement, il se dépose un magma d'aiguilles incolores, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique glacial. On obtient ainsi de fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 164-165°,5, peu solubles dans l'alcool, solubles à chaud dans les lessives alcalines, avec formation de cyanure de benzyle; à 100 degrés, l'ammoniaque alcoolique donne du phtalaminate d'ammonium.

A l'évaporation, les eaux mères alcooliques, qui ont laissé déposer le nitrile, abandonnent du phtalimide.

II

ACIDES BENZOYLUVITIQUES.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^{5} = C^{6}H^{5}.CO.C^{6}H^{2}(CH^{3})(CO^{2}H)^{2}$.

Lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique (D = 1,10) le mésitylphénylcarbonyle ou benzoylmésitylène, $C^{32}H^{16}O^{2}$, à une température de 200 degrés, ou à 100 degrés, au moyen du permanganate de potassium en solution aqueuse saturée, on obtient deux acides isomériques, $C^{32}H^{12}O^{10}$; l'un fond à 230 degrés; l'autre, qui cristallise en fines aiguilles, fond à 243-245 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{32}H^{12}O^{10}$.

Elbs. — Recherches sur les acétones aromatiques : oxydation du mésitylphénylcarbonyle. *Soc. chim.*, XLVIII, 739.
Gabriel. — Action de l'anhydride phtalique sur le cyanure de benzyle. *Soc. chim.*, XLVI, 38.

III

ACIDES $C^{34}H^{14}O^{10}$.

I

ACIDE BENZOYLCUMIDIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^{17}H^{14}O^{5} = C^{6}H^{5}.CO.C^{6}H(CH^{3})^{3}(CO^{2}H^{2})$.

Il a été trouvé par Ador et Meyer parmi les produits d'oxydation du durylbenzoyle. Il est insoluble dans l'eau, fond à 85 degrés, puis redevient solide et ne fond plus qu'à 173 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{34}H^{12}Ba^{2}O^{10} + 5$ Aq, est en longues aiguilles soyeuses.

II

ACIDE O-NITROBENZOYLBENZYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{13}AzO^{14} = C^{34}H^{13}(AzO^{4})O^{10}$.
Atom... $C^{17}H^{13}AzO^{7} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CO.C(CH^{2}.C^{6}H^{5})(CO^{2}H^{2})$.

Une solution de benzylmalonate d'éthyle dans l'éther pur, chauffée avec du sodium dans un appareil à reflux, dissout peu à peu ce métal et se transforme

en un liquide jaune, monosodé, sur lequel le nitrobenzoyle réagit vivement pour donner du nitrobenzoylbenzylmalonate d'éthyle, du dibenzylmalonate et benzylacétate d'éthyle. Le dérivé nitré se forme encore lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzyle sur la combinaison sodée de l'o-nitrobenzoylmalonate d'éthyle, à une température de 170 degrés (Bischoff et Siebert).

Cet éther diéthylique nitré, $2\,C^4H^4[C^{34}H^{13}(AzO^4)O^{10}]$, cristallise dans l'éther en grosses tablettes rhombiques, incolores, inodores et insipides, fusibles à 94 degrés. Il est très soluble dans l'éther, l'alcool bouillant, la benzine, l'acétone, l'acide acétique, peu soluble dans l'éther de pétrole. Sa solution alcoolique n'est pas colorée par le chlorure ferrique. Chauffé au point de fusion, il perd de l'acide carbonique.

La potasse alcoolique, employée en quantité théorique, le décompose en nitrobenzoate et benzylmalonate de potassium ; avec l'ammoniaque alcoolique à 100 degrés, il y a formation d'o-nitrobenzamide et d'éther benzylmalonique.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{34}H^{14}O^{10}$.

BISCHOFF et SIEBERT. — Nouveaux dérivés benzyliques et benzoyliques : éther nitrobenzoylbenzylmalonique. *Soc. chim.*, XLIX, 537.
GABRIEL. — Action de l'anhydride phtalique sur le cyanure de benzyle. *Soc. chim.*, XLVI, 38

IV

ACIDES $C^{38}H^{18}O^{10}$; $C^{66}H^{30}O^{10}$ et $C^{86}H^{68}O^{10}$.

I

ACIDE DIBENZYLACÉTONE-DICARBONIQUE.

Équiv... $C^{38}H^{18}O^{10} = C^{10}H^4(C^{14}H^7)^2O^{10}$.
Atom... $C^{19}H^{18}O^5 = CO[CH(C^7H^7).CO^2H]^2$.

L'acétone-dicarbonate d'éthyle se comporte comme l'acétylacétate d'éthyle : il donne des dérivés métalliques qui conduisent à des dérivés alcoylés; ces derniers fournissent par dédoublement des homologues supérieurs de l'acétone. Théoriquement, il doit pouvoir exister deux dérivés alcoylés isomères, mais Pechmann n'a pu préparer que les dérivés symétriques en faisant réagir sur l'éther acétonique sodé les éthers iodhydriques correspondants.

Les dérivés benzylés, préparés par cette méthode, sont des huiles épaisses, qui ne peuvent être distillées, même dans le vide, sans décomposition.

L'*éther dibenzylé*, $2C^4H^4(C^{38}H^{18}O^{10})$, en atomes :

$$C^{22}H^{26}O^5 = CO[CH(C^7H^7).CO^2C^2H^5]^2,$$

a pu seul être isolé et purifié. Il cristallise par le froid en fines aiguilles, fusibles à 90 degrés. Il fournit à la saponification l'acide correspondant.

L'acide dibenzylacétone-dicarbonique cristallise dans le chloroforme ou l'éther additionné de ligroïne en aiguilles brillantes, fusibles à 115-116 degrés. Il se dédouble sous l'influence des alcalis en donnant le dibenzylacétone par perte d'acide carbonique :

$$C^{38}H^{18}O^{10} = 2C^2O^4 + C^{34}H^{18}O^2.$$

L'acétone dibenzylé, $C^6H^4(C^{14}H^7)^2O^2$, qu'on ne peut purifier qu'en passant par l'*oxime*, est en aiguilles brillantes, fusibles à 92 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; il est d'ailleurs identique avec celui qu'on obtient dans la distillation de l'hydrocinnamate de calcium (Pechmann).

II

ACIDE TÉTRABENZYLACÉTONE-DICARBONIQUE.

Équiv... $C^{66}H^{30}O^{10} = C^{10}H^2(C^{14}H^7)^4O^{10}$.
Atom... $C^{33}H^{30}O^5 = CO[C(C^7H^7)^2.CO^2H]^2$.

Cet acide tétrabenzylé, qui se prépare au moyen de l'éther acétone-dicarbonique tétrasodé, cristallise dans l'alcool en tables qui fondent à 90 degrés (Pechmann).

III

ACIDE HYDRABIÉTIQUE.

Équiv... $C^{88}H^{68}O^{10}$.
Atom... $C^{44}H^{68}O^5$.

L'acide abiétique, auquel Malin attribue la formule $C^{88}H^{64}O^{10}$, est un corps incomplet, susceptible de fixer deux molécules d'hydrogène :

$$C^{88}H^{64}O^{10} + 2H^2 = C^{88}H^{68}O^{10}.$$

Lorsqu'on fait réagir à chaud l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique d'acide abiétique, le ballon et le mercure se tapissent de petites aiguilles brillantes, et, si le soluté est concentré, le tout se prend en une bouillie cristalline par le refroidissement. Ces cristaux sont formés par un sel sodique, dont les solutions aqueuse et alcoolique donnent avec les acides un précipité floconneux. Pour isoler l'acide hydrabiétique de Maly, on passe par le sel de plomb, qu'on met en suspension dans l'alcool et qu'on décompose par de l'hydrogène sulfuré.

L'acide hydrabiétique se dépose dans l'alcool en cristaux blancs, d'un aspect

gras, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il commence à fondre vers 130 degrés, mais n'est bien liquide qu'à 144 degrés (M.).

Le *sel de sodium*, $C^{88}H^{66}Na^{2}O^{10} + n\,Aq$, est en aiguilles brillantes, efflorescentes, perdant à 100 degrés toute son eau de cristallisation; séché à l'air libre, il retient trois molécules d'eau.

Le *sel de calcium* est un précipité floconneux, soluble dans l'alcool.

Le *sel de plomb* est également floconneux.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, amorphe, à peine soluble dans l'eau; il s'électrise par le frottement.

Les sels mercureux donnent avec l'hydrabiétate de soude un précipité blanc, qui devient gris à l'ébullition; avec les sels mercuriques, on a une liqueur opaline (M.).

BIBLIOGRAPHIE

MALY. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide abiétique : acide hydrabiétique. *Soc. chim.*, VI, 142.

PECHMANN. — Acides acétone-carboniques alcoylés : dérivés benzylés. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 6.

CHAPITRE XII

ACIDES PAUVRES EN HYDROGÈNE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{30}H^{8}O^{10}$.

I. — Acide oxyanthraquinoncarbonique.

Équiv... $C^{30}H^{8}O^{10}$.

Atom... $C^{15}H^{8}O^{5} = C^{6}H^{4}<{CO \atop CO}>C^{6}H^{2}(OH).CO^{2}H$.

Lorsqu'on fond l'acide anthraquinon-carbonique $C^{30}H^{8}O^{8}$ avec six fois son poids de soude et qu'on maintient la masse à 200 degrés pendant six heures, on obtient un produit coloré qui renferme, non de l'alizarine, mais le sel sodique de l'acide oxyanthraquinon-carbonique. L'acide se précipite en flocons jaune orangé par les acides.

Il est fort peu soluble dans l'eau; l'acide sulfurique le dissout avec une coloration rougeâtre; il se comporte vis-à-vis des alcalis comme l'alizarine. Digéré à chaud avec de l'acide azotique étendu, il engendre de l'acide phtalique.

Il fond vers 260 degrés; on peut le sublimer à cette température en cristaux plumeux, orangés, avec décomposition partielle; sublimé sur de l'amiante surchauffée, il fournit beaucoup d'alizarine, en même temps qu'une masse charbonneuse; dans ce cas, l'alizarine paraît produite par une oxydation aux dépens d'une partie du produit.

Sa solution sodique donne avec le chlorure de baryum un précipité bleu; la solution dans l'acétate de sodium renferme un sel qui a pour formule $C^{30}H^{7}NaO^{10}$, comme le démontre l'analyse du sel de baryum obtenu par double décomposition.

Cet acide est beaucoup plus stable que ses congénères. Il se distingue de l'anthraquinon par sa solubilité dans l'acétate de sodium et dans l'oxalate d'ammonium, caractère qu'on peut utiliser pour l'isoler et le purifier (Hammerschlag).

II. — Acide érythro-oxyanthraquinoncarbonique.

Équiv... $C^{30}H^{8}O^{10}$.

Atom... $C^{15}H^{8}O^{5} = C^{6}H^{4} \left\langle {CO \atop CO} \right\rangle C^{6}H^{2}(OH).CO^{2}H$.

D'après Birukoff, on obtient un acide isomérique avec le précédent lorsqu'on chauffe à 120 degrés 1 partie de méthylérythro-oxyanthraquinon avec deux à trois fois son poids d'acide sulfurique : il y a dégagement d'acide sulfureux et, sans doute, oxydation du groupe méthylique de la combinaison primitive.

Il cristallise en longues aiguilles jaunes, solubles dans l'eau chaude, fondant à 236-238 degrés, en dégageant des gaz; au-dessus de cette température, il se dédouble en gaz carbonique et érythro-oxyanthraquinon, fusible à 193 degrés (B.)

III. — Acide diphénylacétone-dicarbonique.

Équiv... $C^{30}H^{8}O^{10}$.

Atom... $C^{15}H^{8}O^{5}$.

$CO^{2}H.C$ — C — CO — C

—C.C—

— $C.CO^{2}H$ —

Fig. 369.

Pour obtenir ce corps, Bamberger et Hooker oxydent le rétène comme dans la préparation de l'acide oxyisopropyldiphénylène-acétone (voy. ce mot); seulement, on emploie pour oxyder le carbure 50 parties de permanganate de potassium au lieu de 25 parties; on achève l'oxydation en chauffant le produit obtenu avec 5-6 parties de dichromate de potassium et de l'acide sulfurique à 25 pour 100; après six heures environ d'ébullition, l'acide dicarboné reste sous forme d'une poudre jaune, qu'on lave à l'eau et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique.

Il cristallise en aiguilles microscopiques d'un jaune de soufre; il est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool, encore moins dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et surtout dans la nitrobenzine, beaucoup moins dans la benzine et le chloroforme. Il est très stable, car il n'éprouve aucune altération à 270 degrés; à une haute température, il se sublime en lamelles jaunes, mais en perdant de l'acide carbonique et en se transformant en acide monocarboné.

Fondu avec la potasse, il fixe les éléments d'une molécule d'eau et se transforme en acide diphényltricarbonique, $C^{30}H^{10}O^{12}$; avec le zinc et l'amalgame de sodium, il donne par réduction l'acide fluorène-dicarbonique, $C^{30}H^{10}O^{8}$; enfin le sel d'argent, à la distillation sèche, fournit l'acétone correspondant, $C^{26}H^{8}O^{2}$,

tandis que celui de chaux, avec de la chaux en excès, ne donne que du diphényle :

$$C^{30}H^{8}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{24}H^{10} + 3\,C^{2}O^{4}.$$

Traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine, il se transforme en *acide diphénylenacétoxine-carbonique*, $C^{30}H^{9}AzO^{10}$.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^{2}H^{2}(C^{30}H^{8}O^{10})$ se prépare au moyen de l'acide, de l'esprit de bois et du gaz chlorhydrique.

Il est en aiguilles jaunes, fusibles à 184 degrés.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{30}H^{8}O^{10})$, est en aiguilles jaune d'or, fondant à 111°,5 (B. et H.).

IV. — Acide pyrénique.

Équiv... $C^{30}H^{8}O^{10}$.

Atom... $C^{15}H^{8}O^{5} = C^{10}H^{4}(C^{2}H^{2}.CO){<}{\begin{matrix}CO^{2}H\\CO^{2}H.\end{matrix}}$

Fig. 370.

Il a été obtenu par Bamberger et Philip en oxydant le pyrène ou le pyrène-quinon par le mélange chromique.

A un mélange de 50 parties de pyrène et de 200 parties de bichromate de potassium, on ajoute 250 parties d'acide sulfurique et 1250 parties d'eau; on chauffe pour commencer la réaction, puis on fait bouillir le tout au réfrigérant ascendant, pendant huit heures environ, tant que la solution n'est pas verte; on ajoute de l'eau, on recueille le précipité, qu'on fait digérer pendant cinq à six heures avec une lessive de soude à 50 pour 100, en ayant soin d'agiter de temps en temps. La portion non dissoute est formée de pyrène-quinon, corps qu'on peut oxyder ultérieurement. On précipite la solution sodique par l'acide chlorhydrique, on reprend le précipité par l'acide acétique glacial, en présence du noir animal lavé; on filtre et on évapore. Les cristaux sont dissous dans la soude et précipités à nouveau par l'acide chlorhydrique.

L'acide pyrénique est en cristaux brillants, d'un jaune clair. Il est peu soluble dans l'alcool, davantage dans l'acétone et l'acide acétique; il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique avec une coloration orange. Il se décompose au-dessus de 250 degrés, en noircissant, puis il se sublime de l'anhydride pyrénique. Il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal.

Distillé avec de la chaux, il donne le pyrène-acétone, $C^{26}H^{8}O^{2}$, corps qui

cristallise dans l'alcool dilué en lamelles jaune d'or, volatiles dans la vapeur d'eau, fusibles à 141 degrés.

Il s'unit directement à la phénylhydrazine, sans élimination d'eau, d'où résulte un acide pyrène-phénylhydraziniquc, bibasique, cristallisant avec deux molécules d'eau.

Traité à froid par une solution étendue de permanganate de potassium, il se convertit en aiguilles incolores, $C^{28}H^{8}O^{16}$, constituant un acide tétrabasique, l'*acide naphtaline-tétracarbonique*, auquel la chaux enlève au rouge tout son oxygène à l'état d'acide carbonique pour donner de la naphtaline :

$$C^{28}H^{8}O^{16} = 4C^{2}O^{4} + C^{20}H^{8}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{6}Ba^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$, retient une molécule d'eau sous la cloche sulfurique. On l'obtient sous forme d'un précipité ocreux au moyen du sel sodique et du chlorure de baryum.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{6}Ag^{2}O^{10}$, possède une belle couleur jaune.

L'*anhydride*, $C^{30}H^{6}O^{8}$, se prépare en faisant bouillir l'acide pyrénique dans l'acide acétique, ou encore par sublimation.

Il est en petits prismes brillants, jaune d'or, solubles dans les alcalis (B et P.).

II

ACIDES $C^{32}H^{10}O^{10}$.

I. — Acide diphtalylaldéhydique.

Équiv... $C^{32}H^{10}O^{10} = C^{32}H^{10}O^{4}(O^{2})(O^{4})$.

Atom... $C^{16}H^{10}O^{5} = C^{6}H^{4} < \begin{matrix} CO—CO \\ CO^{2}H.COH \end{matrix} > C^{6}H^{4}$.

Il résulte simplement de la fixation des éléments de l'eau sur le phthalide, $C^{32}H^{8}O^{8}$, et se forme lorsqu'on dissout ce dernier dans la potasse, à une douce chaleur : l'acide chlorhydrique produit dans cette dissolution un précipité jaunâtre, très soluble dans le phénol chaud, difficilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et la ligroïne (Ador).

L'acide diphtalylaldéhydique est un précipité blanc, très altérable, fondant au-dessus de 300 degrés et se décomposant. Chauffé pendant six heures à 180 degrés, il se liquéfie, donne de l'anhydride phtalique, du diphtalyle et un acide $C^{32}H^{10}O^{6}$, qui cristallise en aiguilles ou en prismes microscopiques, fusibles un peu au-dessus de 200 degrés. Il réduit les sels d'argent et se convertit en acide diphtalique, $C^{32}H^{10}O^{12}$. Lorsqu'on chauffe ses sels au contact de l'air, il y a absorption d'oxygène, sans doute avec formation de diphtalates :

$$C^{32}H^{10}O^{10} + O^{2} = C^{32}H^{10}O^{12}.$$

A son tour, l'acide diphtalique, en solution alcaline, absorbe à chaud l'oxygène et se convertit en acide phtalique (Ador).

II. — Acide m-oxyanthracoumarique.

Équiv... $C^{32}H^{10}O^{10} = C^{32}H^{6}O^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(O^{4})$.

Atom ... $C^{16}H^{10}O^{5} = C^{6}H^{4} < \begin{matrix} C(CH.CO^{2}H) \\ CO \end{matrix} > C^{6}H^{2}(OH)^{2}$.

On ne connaît que l'anhydride correspondant, la m-oxyanthracoumarine.

M-oxyanthracoumarine.

Équiv... $C^{32}H^{8}O^{8}$.
Atom ... $C^{16}H^{8}O^{4}$.

Fig. 371.

Syn. — *Anthra-ombelliférone.*

L'acide dioxybenzoïque symétrique donne avec l'acide cinnamique un produit de condensation, qu'on obtient en chauffant pendant deux ou trois heures au bain-marie des quantités équimoléculaires de ces deux corps avec de l'acide sulfurique :

$$C^{14}H^{6}O^{8} + C^{18}H^{8}O^{4} = C^{32}H^{8}O^{8} + 2\,H^{2}O^{2} + H^{2}.$$

On ajoute de l'eau et on purifie le précipité par sublimation.

Il cristallise dans l'acide acétique en lamelles jaune clair, fondant vers 325 degrés. Il est soluble dans l'acide acétique et les lessives alcalines, peu ou point soluble dans les autres dissolvants (Kostanecki).

Le *dérivé acétylé*, $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{32}H^{8}O^{8})$, se prépare au moyen de l'anhydride acétique, en présence de l'acétate sodique.

Il cristallise en aiguilles jaune pâle, fusibles à 255 degrés (K.).

III

ACIDES $C^{36}H^{14}O^{10}$.

I. — Acide carboxylcorniculariqué.

Équiv... $C^{36}H^{14}O^{10}$.

Atom... $C^{18}H^{14}O^{5} = \frac{CO^2H}{C^6H^5} > C : CH.CO.CH < \frac{CO^2H}{C^6H^5}$.

On ajoute peu à peu de la limaille de zinc dans une solution ammoniacale bouillante d'acide pulvique, aussi longtemps qu'une prise d'essai, traitée par les acides, reste jaune et n'est pas précipitée en blanc jaunâtre. En acidulant alors la liqueur, il se précipite d'abord de l'acide hydrocornicularique, $C^{34}H^{16}O^{6}$, puis un mélange contenant trois corps différents. Pour les séparer, on fait bouillir ce produit desséché à 130 degrés avec de l'anhydride acétique, on chasse ce dissolvant et on reprend par l'alcool; ce dernier abandonne d'abord de l'anhydride cornicularique, celui de l'acide isohydrocornicularique, puis de l'acide carboxylcornicularique, qu'on précipite par des cristallisations répétées dans la benzine.

L'*anhydride* $C^{36}H^{12}O^{8}$ cristallise en prismes courts, épais, fusibles à 215 degrés. C'est un acide monobasique qui se dissout sans décomposition, avec une teinte jaune, dans les lessives alcalines et les carbonates alcalins; chauffé avec ces corps, il se dédouble en acide carbonique et en acide cornicularique.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{11}AgO^{8}$, est un précipité jaune, cristallin, qu'on obtient en précipitant une solution ammoniacale de l'anhydride par l'azotate d'argent (Spiegel).

II. — Acide diacétophénone-carbonique.

Équiv... $C^{36}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^{18}H^{14}O^{5}$.

Voy. t. VII, 5e fascicule des *Acides organiques*, p. 1998.

III. — Acide hydrodicoumarique.

Équiv... $C^{36}H^{14}O^{10}$.

Atom... $C^{18}H^{14}O^{5} = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O - CO.CO^2H.HO \\ CH : C - CH - CH^2 \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$.

La dicoumarine, $C^{36}H^{10}O^{8}$, dissoute dans la soude bouillante, donne un soluté qui, étendu d'eau, puis traité par l'amalgame de sodium, fournit à la saturation un précipité, soluble dans le carbonate de sodium. Ce précipité, qui

est stable, constitue l'acide hydrodicoumarique ; on le purifie en passant par le sel de baryum.

Il se dépose dans l'alcool en aiguilles qui se dédoublent à 130 degrés en eau et en hydrodicoumarine ; l'amalgame de sodium en excès le convertit en acide tétrahydrodicoumarique.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{13}BaO^{10} + n\,Aq$, qui est peu soluble à froid, se dépose par le refroidissement en cristaux efflorescents.

Le *sel d'argent* est un précipité cristallin (Dyson).

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^{10}$.

La plupart de ces acides ne sont pas connus à l'état de liberté : dès qu'on cherche à les isoler, ils perdent les éléments d'une molécule d'eau et se transforment en anhydrides. Ce sont ordinairement des dérivés phénoliques, qu'on obtient en chauffant l'anhydride phtalique avec les phénols monoatomiques $C^{2n}H^{2n-6}O^2$, en présence de l'acide sulfurique. Réduits par la limaille de zinc en solution alcaline, les anhydrides se transforment en acides-phénols monobasiques.

I

ACIDES $C^{36}H^{12}O^{10}$.

I. — Acide pulvique.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^{10} = C^{36}H^{10}(\underline{H^2O^2})O^8$.

$$\text{Atom...}\quad C^{18}H^{12}O^5 = \begin{matrix} CO^2H \\ C^6H^5 \end{matrix} \!>\! C : C.\overset{\overset{O\text{———}}{|}}{C}(OH) : C.\overset{\overset{\text{———}CO}{|}}{C}{}^6H^5.$$

Spiegel l'a obtenu en transformant son anhydride en sel sodique, on ajoute de l'eau à la solution acétonique et on précipite par l'acide chlorhydrique. On arrive au même résultat en faisant bouillir son dérivé méthylénique, l'acide vulpique avec un lait de chaux. On le purifie par cristallisation dans la benzine (Spiegel).

Il cristallise dans la benzine en lamelles orangées, tandis que le chloroforme, l'éther, l'acide acétique l'abandonnent sous forme pulvérulente ; l'alcool le laisse par concentration en prismes jaunâtres ; il est notablement soluble dans l'eau pure. Il fond à 214-215 degrés, en perdant de l'eau et en se transformant en anhydride.

Les *sels alcalins* sont très solubles dans l'eau et cristallisent difficilement.

Le *sel neutre de calcium* est en aiguilles jaune pâle.

Le *sel de baryum*, qui est peu soluble, s'obtient en lamelles dorées, au moyen du chlorure de baryum ammoniacal.

Le *sel de cuivre* est sous forme d'aiguilles d'un bleu foncé.

Le *sel neutre d'argent*, $C^{36}H^{10}Ag^{2}O^{10}+H^{2}O^{2}$, se prépare en ajoutant avec précaution de l'ammoniaque à un soluté pulvique additionné d'un excès d'azotate d'argent. Il est en longues aiguilles feutrées, qui ne perdent pas leur eau de cristallisation à 100 degrés, mais il est décomposé par l'eau bouillante.

Le *sel acide*, $C^{36}H^{11}AgO^{10}$, se dépose en petits prismes jaunes lorsqu'on précipite par l'azotate d'argent la solution aqueuse d'acide pulvique; il est accompagné d'acide libre qu'on peut enlever par l'éther.

Acide éthylpulvique.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^{10}=C^{36}H^{10}(\underline{C^{4}H^{6}O^{2}})O^{8}$.

Atom... $C^{20}H^{16}O^{5}=\begin{matrix}C^{2}H^{5}.O.CO\\C^{6}H^{5}\end{matrix}\!\!>C:\overset{O}{\overset{|}{C}}.C(OH):\overset{CO}{\overset{|}{C}}.C^{6}H^{5}$.

On dissout l'acide pulvique dans la potasse alcoolique, on ajoute de l'eau et on sursature par un acide. Il se sépare en flocons jaunes qui cristallisent dans l'alcool en tables jaunes, translucides. Il fond à 127-128 degrés; chauffé plus fort, il perd de l'alcool et une partie de son générateur est reproduite.

La formation de cet acide-éther, par fixation directe d'alcool, est un fait très rare, qui s'applique également au dérivé suivant.

Acide méthylpulvique.

Équiv... $C^{38}H^{14}O^{10}=C^{36}H^{10}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})O^{8}$.

Atom... $C^{19}H^{14}O^{5}=\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\CH^{3}.O.CO\end{matrix}\!\!>C:\overset{O}{\overset{|}{C}}.C(OH):\overset{CO}{\overset{|}{C}}.C^{6}H^{5}$.

SYN. — *Acide vulpique.* — *Chrysopicrine.* — *Vulpuline.* — *Acide vulpinique.*

Il a été découvert, en 1831, par Bebert, pharmacien à Chambéry, dans le *Lichen vulpinus* (L.), ou *Cornicularia vulpina* (DC.), plante très commune dans les Alpes; Blondeau et Robiquet ont substitué au nom de *vulpine* celui d'*acide vulpinique* ou *vulpique*. Le même corps a été trouvé par Stein, sous le nom de *chrysopicrine*, dans le *Parmelia parietina*. Gerhardt a émis l'opinion que la chrysopicrine était de l'acide chrysophanique; mais les recherches de Möller et Strecker, puis celles de Spiegel ont démontré que l'acide vulpique constituait un principe immédiat tout à fait différent de l'acide chrysophanique.

Pour le préparer, on épuise le lichen pulvérisé par l'alcool; la teinture

jaune verdâtre donne à l'évaporation une matière grenue, jaune verdâtre; on l'exprime dans du papier buvard, on lave avec un peu d'éther pour enlever la matière verdâtre, et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant (Blondeau et Robiquet).

Möller et Strecker font macérer le lichen avec vingt fois son poids d'eau additionné d'un peu de lait de chaux; on filtre après six heures de contact, et on recommence un traitement semblable; on sursature les liqueurs filtrées par l'acide chlorhydrique, ce qui fournit un précipité floconneux, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant ou dans l'éther chaud. Ce dernier, par le refroidissement, abandonne l'acide sous forme d'aiguilles jaunes, transparentes; on obtient à l'évaporation lente des cristaux clinorhombiques assez volumineux, transparents, d'un jaune de soufre. Le lichen des Alpes en fournit 1,5 pour 100 environ, celui de Norvège jusqu'à 4 pour 100.

On l'obtient encore, comme l'acide éthylpulvique, au moyen de l'anhydride pulvique et de la potasse dissoute dans l'esprit de bois (Spiegel).

Il est en cristaux transparents, clinorhombiques, d'un beau jaune citron; il fond à 148 degrés (S.) et reprend une apparence cristalline par le refroidissement; en le chauffant avec précaution, on peut le sublimer sans altération. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, à laquelle il communique une couleur jaune marquée; il est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, le chloroforme, les huiles fixes et les alcalis. La solution aqueuse ne donne pas de cristaux à l'évaporation, elle est décolorée par l'alumine en gelée, et troublée par l'acétate de plomb, le chlorure d'étain, les nitrates de mercure et les acides concentrés; elle rougit nettement la teinture de tournesol. Il se dissout dans 588 parties d'alcool à 90 degrés, à la température de 17 degrés, et dans 88,3 parties d'alcool bouillant; après le refroidissement, 1 partie reste encore en dissolution dans 286 parties d'alcool (B. et K.). Il se dissout en rouge foncé dans l'acide sulfurique, sans altération notable à froid; il devient rouge au contact du même acide, mais le soluté est rouge brun et une affusion d'eau fait virer la couleur au jaune pâle.

La solution alcaline est peu à peu décolorée par l'amalgame de sodium ; on peut ensuite précipiter une matière jaune verdâtre qui, en solution alcoolique, donne une coloration bleue avec le chlorure ferrique; même réaction avec l'acide libre, mais le chlorure ferrique est coloré en vert. Bouilli avec du chlorure de chaux, il fournit 10 pour 100 de son poids d'une huile à odeur d'essence d'amandes amères, ainsi qu'une matière résineuse amorphe, d'un beau rouge, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther (K.). Il est décomposé à chaud par les alcalis, avec formation d'alcool méthylique (M. et S.) et d'acide pulvique. Il se décompose d'une manière analogue lorsqu'on le chauffe à 200 degrés, mais on obtient alors l'anhydride pulvique. La potasse bouillante, d'une densité de 1,10 à 1,15, donne naissance à d'autres produits, après une ébullition prolongée : en neutralisant la liqueur par l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide carbonique, et on obtient des cristaux d'acide oxatoluique (M. et S.) :

$$C^{38}H^{14}O^{10} + 3H^2O^2 = 2C^2O^4 + C^2H^4O^2 + C^{32}H^{16}O^6.$$

Avec l'eau de baryte, à l'ébullition, on obtient de l'esprit de bois, de l'acide oxalique et de l'acide α-toluylique :

$$C^{38}H^{14}O^{10} + 4H^2O^2 = C^2H^4O^2 + C^4H^2O^8 + 2C^{16}H^8O^4.$$

Le *sel d'ammonium*, $C^{38}H^{13}(AzH^4)O^{10} + H^2O^2$, cristallise en aiguilles jaunes.

Le *sel de potassium*, $C^{38}H^{13}KO^{10} + H^2O^2$, est en aiguilles jaunes, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{38}H^{13}BaO^{10} + 7Aq$, est également en cristaux jaunes.

Le *sel d'argent*, $C^{38}H^{13}AgO^{10}$, est sous forme d'un précipité jaune (M. et S.).

Anhydride pulvique.

Équiv... $C^{36}H^{10}O^8$.

$$\text{Atom...}\quad C^{18}H^{10}O^4 = C^6H^5.\overset{\displaystyle CO - O}{\overset{|}{C}} : \underset{\displaystyle O -}{\underset{|}{C}}.\overset{|}{C}. : \underset{\displaystyle CO.}{\underset{|}{C}}.C^6H^5$$

Il prend naissance lorsqu'on traite l'acide pulvique par le chlorure acétique ou l'anhydride acétique. On peut aussi chauffer l'acide vulpique à 200 degrés ; il se dégage de l'alcool méthylique et on arrête l'opération lorsque la masse fondue se concrète en prenant une couleur brune; on laisse refroidir et on épuise par l'alcool bouillant.

Il se dissout aussi dans la benzine bouillante, qui l'abandonne en aiguilles courtes, microscopiques, d'un jaune clair; il est insoluble dans l'eau, soluble à l'ébullition dans le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, ainsi que dans les alcalis caustiques froids. Il fond à 220-221 degrés, puis se sublime en longues aiguilles à une température plus élevée. Il ne donne pas de dérivé acétylé.

On obtient les sels alcalins de l'acide pulvique en ajoutant l'alcali à la solution acétonique bouillante de l'anhydride. Avec l'ammoniaque, il se fait de l'*acide pulvamique*, $C^{38}H^{13}AzO^8$, corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et le chloroforme, fusible vers 220 degrés.

Acide isovulpique.

Équiv... $C^{36}H^{10}(\underline{C^2H^4O^2})O^8$.
Atom... $C^{18}H^{14}O^5.CH^3$.

Il prend naissance, en même temps que le corps précédent, lorsqu'on chauffe à 200 degrés l'acide vulpique.

Il cristallise dans l'alcool en grosses lamelles brunes, fusibles à 124 degrés.

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{38}H^{10}O^{10})$, obtenu en traitant le sel d'argent par l'iodure de méthyle, cristallise dans l'esprit de bois en fines aiguilles, fusibles à 138-139 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{36}H^{12}O^{10})$, cristallise dans l'alcool en tables jaunes, fusibles à 127-128 degrés (S.).

II. — Acide dicoumarique.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{18}H^{12}O^{5}$.

L'anhydride de cet acide a été préparé par Dyson en chauffant deux jours, à 140 degrés, 15 parties d'aldéhyde salicylique avec 10 parties de succinate de soude et 13 parties d'anhydride acétique :

$$2C^{14}H^{6}O^{4} + C^{8}H^{4}Na^{2}O^{8} = 3H^{2}O^{2} - C^{36}H^{10}Na^{2}O^{10}.$$

On lave à l'eau chaude le produit de la réaction ; on chasse dans un courant de vapeur d'eau l'aldéhyde non attaqué et l'acide acétique, puis on lave à l'éther le résidu insoluble.

La *dicoumarine*, $C^{36}H^{10}O^{8}$, est une poudre cristalline, fort peu soluble dans l'acide acétique et le chloroforme, insoluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle se dissout lentement à chaud dans la benzine, sans doute pour donner un acide $C^{36}H^{14}O^{12}$, mais les acides ne précipitent que la dicoumarine de la solution alcaline. Avec l'amalgame de sodium, on obtient l'acide hydrodicoumarique, $C^{36}H^{14}O^{10}$.

II

ACIDES $C^{40}H^{16}O^{10}$.

I. — Acide phtaléique.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^{10}$.
Atom... $C^{20}H^{16}O^{5} = (C^{6}H^{4}.OH)^{2}.C(OH).C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

Cet acide n'existe pas à l'état libre. On ne connaît que son anhydride, la phtaléine, $C^{40}H^{14}O^{8}$ (Baeyer).

Phénolphtaléine.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{8} = C^{40}H^{10}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^{4} = (OH.C^{6}H^{4})^{2}.C\langle^{C^{6}H^{4}CO}_{O\text{—}}$.

Obtenue par Baeyer en traitant par les déshydratants, comme l'acide sulfurique, un mélange d'anhydride phtalique et de phénol :

$$2C^{12}H^{6}O^{2} + C^{16}H^{4}O^{6} = C^{40}H^{14}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

Il s'en forme encore lorsqu'on traite par l'acide azoteux l'α-diamidodiphénylphtalide.

Elle cristallise dans l'esprit de bois ou dans l'acide acétique en cristaux tricliniques, qui fondent à 250-253 degrés ; elle est peu soluble dans l'eau chaude, davantage dans l'alcool chaud, difficilement dans l'éther. Chauffée à 200 degrés avec de l'acide chlorhydrique, elle donne de l'oxyanthraquinon, tandis que la limaille de zinc, en solution alcaline, la transforme en phénolphtaline, $C^{40}H^{16}O^{8}$, et que la potasse en fusion la dédouble en acide benzoïque et en dioxybenzophénone.

Lorsqu'on la dissout dans les lessives alcalines ou dans les carbonates, on obtient des solutions qui sont rouges en couches épaisses et violettes en couches minces ; mais en présence d'un excès d'alcali, il y a décoloration et formation de sels de l'acide $C^{20}H^{16}O^{10}$ (Baeyer).

L'*anhydride*, $C^{40}H^{12}O^{6}$, qui se forme comme produit secondaire dans la préparation de la phénolphtaléine au moyen de l'acide sulfurique, cristallise dans l'alcool en grandes aiguilles pointues, fusibles à 173-175 degrés, donnant dans l'acide sulfurique et l'acide azotique des solutés doués d'une fluorescence verdâtre très prononcée. En le traitant par l'acide acétique et le brome, on obtient un dérivé dibromé, $C^{20}H^{10}Br^{2}O^{6}$, corps peu soluble dans l'alcool, fusible à 255-258 degrés (B.).

La *tétrabromophénolphtaléine*, $C^{40}H^{10}Br^{4}O^{8}$, obtenue en ajoutant une solution acétique de brome dans une solution alcoolique bouillante de phtaléine, est en aiguilles épaisses, fondant entre 220 et 230 degrés, en se décomposant. Elle est très peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, un peu mieux dans l'éther; elle se dissout dans les alcalis avec une coloration violette, qui disparaît en présence d'un excès de dissolvant, sans doute avec formation de l'acide $C^{40}H^{12}Br^{4}O^{10}$. Enfin, chauffée avec de l'acide sulfurique, elle se convertit en dibromoxyanthraquinon.

II. — Acide coralline-phtaléique.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^{10}$.
Atom... $C^{20}H^{16}O^{5}$.

D'après Zulkowski, la coralline brute est formée d'environ 20 pour 100 d'aurine, $C^{38}H^{14}O^{6}$, et de 80 pour 100 de produits amorphes qui renferment un isomère de la phtaléine du phénol, la coralline-phtaléine, $C^{40}H^{14}O^{8}$.

Coralline-phtaléine.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^{4}$.

C'est un produit amorphe qui teint la soie en jaune d'or, mais seulement après mordançage. Il donne avec l'ammoniaque un produit rouge et avec l'aniline un composé bleu, ainsi que d'autres produits de décomposition.

Dissoute dans l'acide acétique, une addition de brome engendre un dérivé tétrabromé, amorphe, rouge brique, insoluble dans l'eau.

Avec l'acide nitrique concentré, on obtient un dérivé tétranitré, amorphe, jaune, teignant la soie comme l'acide picrique (Z.).

III. — Acide de Pechmann.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^{10} = C^{40}H^{12}O^2(\underline{H^2O^2})^2(O^4)$.
Atom... $C^{20}H^{16}O^5 = (OH)^2.C^6H^3.\overline{C(C^6H^5)}(OH).C^6H^4.CO^2H$.

L'anhydride de cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide o-benzoylbenzoïque avec de la résorcine :

$$C^{28}H^{10}O^6 + C^{12}H^6O^4 = H^2O^2 + C^{40}H^{14}O^8.$$

Pour le préparer, on chauffe à 200 degrés, pendant une heure, 1 partie de résorcine avec 2 parties d'acide benzylbenzoïque. Le produit de la réaction, lavé à l'eau bouillante, est épuisé à chaud par l'alcool : en ajoutant de l'ammoniaque étendue à la solution, et en chauffant au bain-marie jusqu'à décoloration, il se précipite un corps cristallin, rouge brun, qu'on purifie dans l'acétone, en présence du noir animal, puis dans le chloroforme : c'est la benzolphtaléine résorcique de Pechmann.

Benzolrésorcine-phtaléine.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^8 = C^{40}H^{10}(\underline{H^2O^2})^2O^4$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^4 = (OH)^2.C^6H^3.C(C^6H^5) \lt \begin{matrix} C^6H^4.CO. \\ O \text{———}| \end{matrix}$

Elle cristallise dans le chloroforme en prismes brillants, rougeâtres, retenant une molécule de chloroforme, qu'ils perdent à l'ébullition avec l'eau, ou en fondant à 113-114 degrés, le point de fusion étant alors situé à 175-176 degrés. Elle est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans l'eau, très soluble dans les autres dissolvants usuels. La combinaison chloroformique se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration jaune rougeâtre et donne à chaud de l'anthraquinon. Chauffée à 200 degrés, elle engendre une substance soluble dans les alcalis avec une fluorescence verte. Sa solution alcoolique ou acétique, traitée par l'acide chlorhydrique concentré, donne naissance à une combinaison instable, qui communique à la liqueur une magnifique fluorescence d'un vert bleu.

Elle se dissout dans une lessive alcaline en rouge brun : cette solution, à l'ébullition, donne de la résorcine et de l'acide benzoylbenzoïque.

En solution ammoniacale, la limaille de zinc donne par réduction l'acide dioxytriphénylméthane-carbonique, $C^{40}H^{16}O^8$, isomérique avec la phtaline du phénol.

En faisant réagir le brome sur sa solution acétique, il se forme un produit qui, traité par l'acide sulfureux et dissous dans l'alcool, donne des cristaux incolores, fusibles à 219 degrés, ayant pour formule $C^{40}H^{12}Br^{2}O^{8}$; en présence d'un excès de brome, il y a formation d'acide benzoylbenzoïque et de tribromo-résorcine fusible à 103 degrés.

L'*anhydride* de la phtaléine benzine-résorcique, $C^{80}H^{26}O^{14}$, se précipite lorsqu'on chauffe la phtaléine, en solution acétique, avec de l'acide sulfurique concentré. Lavé à l'acide acétique glacial, puis à l'alcool, il est sous forme d'une poudre cristalline, verdâtre, soluble à chaud dans la nitro-benzine. Il reproduit son générateur sous l'influence des alcalis et se comporte comme ce dernier avec le brome et l'acide sulfurique. Dissous dans la soude légèrement alcoolique et précipité par l'acide acétique, il est en aiguilles incolores, qui fondent en brunissant à 285 degrés. Avec l'anhydride acétique, il donne un dérivé diacétylé qui fond à 245 degrés (P.).

IV. — Acide de Pechmann.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^{10} = C^{30}H^{10}(\underline{H^{2}O^{2}})^{3}(O^{4})$.
Atom... $C^{20}H^{16}O^{5} = (OH)^{3}.C^{6}H^{2}.CH(C^{6}H^{5}).C^{6}H^{4}CO^{2}H$.

Suivant Pechmann, la phtaléine benzolpyrogallique, $C^{40}H^{14}O^{10}$, fixe facilement une molécule d'hydrogène sous l'influence du zinc et de l'ammoniaque; il ne peut en résulter qu'un acide monobasique et triphénolique, isomérique avec l'acide précédent, qui est seulement diphénolique (P.).

III

ACIDES $C^{44}H^{20}O^{10}$.

I. — Acide o-crésolphtaléique.

Équiv... $C^{44}H^{20}O^{10} = C^{44}H^{14}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(H^{2}O^{2})(O^{4})$.
Atom... $C^{22}H^{20}O^{5} = (CH^{3}.C^{6}H^{3}.OH)^{2}.C(OH).C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

Cet acide ne paraît pas susceptible d'exister à l'état de liberté; dès qu'on cherche à l'isoler de ses sels, il se scinde en eau et en anhydride.

Ortho-crésolphtaléine.

Équiv... $C^{44}H^{18}O^{8} = C^{44}H^{14}O^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}$
Atom... $C^{22}H^{18}O^{4} = (CH^{3}.C^{6}H^{3}.OH)^{2}.C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C^{6}H^{4}}{O}}{>}CO$.

Cet anhydride a été préparé par Fraude en chauffant à 120 degrés, pendant

huit à dix heures, 3 parties d'anhydride phtalique avec 2 parties de crésylol et 2 parties de perchlorure d'étain :

$$2C^{14}H^{8}O^{2} + C^{16}H^{4}O^{6} = H^{2}O^{2} + C^{44}H^{18}O^{8}.$$

Après avoir chassé l'excès de phénol par la vapeur d'eau, on dissout le produit de la réaction dans la soude et on acidule avec l'acide chlorhydrique; il se fait un précipité qu'on reprend par la soude diluée, on verse le soluté dans l'acide chlorhydrique; le précipité est dissous dans l'alcool, en présence de noir lavé, puis le soluté est versé goutte à goutte dans beaucoup d'eau.

L'o-crésolphtaléine est en croûtes cristallines, couleur de chair, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, peu solubles dans la benzine; elle fond à 213-214 degrés (F.). Ses solutions alcalines sont violettes, mais un excès d'alcali donne un liquide incolore, par suite de la formation d'un sel de l'acide $C^{44}H^{20}O^{10}$; lorsqu'elles sont diluées, on observe une large bande d'absorption entre le rouge et le violet. La solution sulfurique présente un phénomène analogue; chauffée vers 160 degrés, elle contient un dérivé de l'anthraquinon.

A 160 degrés, avec l'ammoniaque aqueuse concentrée, il y a formation d'un corps azoté. Avec le brome, on obtient le produit de substitution suivant.

Dibromophtaléine crésolique.

Équiv... $C^{44}H^{16}Br^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{22}H^{16}Br^{2}O^{4} = (CH^{3}.C^{6}H^{2}BrOH)^{2}C\!<\!\begin{smallmatrix}C^{6}H^{4}\\ O\end{smallmatrix}\!>\!CO.$

Suivant la quantité de brome employée, on obtient un dérivé dibromé ou une phtaléine monocrésylique (voy. ce mot).

On dissout 1 partie de phtaléine dans 10 parties d'alcool et on ajoute 1 partie de brome; après quelques jours, on précipite par l'eau et on purifie le précipité par des cristallisations répétées dans l'alcool (F.).

Elle est en cristaux fusibles à 255 degrés; les alcalis étendus la dissolvent avec une couleur bleue, qui disparaît en présence d'un excès d'alcali. Chauffée à 150 degrés avec de l'acide sulfurique en excès, elle se transforme en bromométhyloxyanthraquinon, $C^{30}H^{9}BrO^{6}$.

Dinitro-o-crésolphtaléine.

Équiv... $C^{44}H^{16}(AzO^{4})^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{22}H^{16}(AzO^{2})^{2}O^{4}$.

On ajoute goutte à goutte de l'acide azotique à de la phtaléine dissoute dans 80-100 fois son poids d'acide sulfurique. Lorsque la couleur orange de la solution vire au jaune, on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool les flocons qui se séparent. On peut aussi faire passer un courant d'acide azoteux dans une solution éthérée de crésolphtaléine : le dérivé dinitré cristallise immédiatement (F.).

Il est en petits cristaux jaunes, fusibles à 240 degrés, solubles dans la soude avec une coloration rouge brun. Le sulfure d'ammonium le transforme en un dérivé amidé.

II. — Anhydride p-crésolphtaléine.

Équiv... $C^{44}H^{16}O^{6}$.
Atom... $C^{22}H^{16}O^{3} = \begin{matrix} CH^{3}.C^{6}H^{3} \\ CH^{3}.C^{6}H^{2} \end{matrix} \rangle O.C < \begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ O \end{matrix} > CO$.

Cet anhydride, dont l'acide correspondant n'est pas connu, a été obtenu par Drewsen en chauffant vers 160 degrés, pendant sept à huit heures, 20 parties de p-crésol avec 14 parties d'anhydride phtalique et 8 parties d'acide sulfurique; on chasse par la vapeur d'eau l'excès de phénol, et on épuise le résidu par une solution bouillante de potasse diluée. On obtient ainsi, non l'homologue de la phénolphtaléine, mais son anhydride, $C^{44}H^{16}O^{6}$, insoluble dans les alcalis; on continue l'ébullition tant que la solution se colore en brun ou en rouge, et on fait cristalliser dans l'acide acétique la partie non dissoute.

Il cristallise dans l'acide acétique en tablettes jaunâtres rectangulaires; dans le chloroforme, en prismes épais, sublimables à une douce chaleur, fusibles à 246 degrés. Il est insoluble dans la ligroïne, les alcalis et les acides dilués, peu soluble dans la benzine, l'alcool et l'éther, davantage dans l'acide acétique et surtout dans le chloroforme. Traitée par la limaille de zinc, sa solution alcoolique bouillante fournit l'anhydride $C^{44}H^{18}O^{6}$ de l'acide correspondant $C^{44}H^{20}O^{8}$. Fondu avec la potasse, il donne l'anhydride de l'acide crésolphtaléique, puis se décompose en acide benzoïque et en dioxydiméthylbenzophénone. Enfin, chauffé vers 200 degrés avec de l'acide sulfurique, il engendre du méthylérythro-oxyanthraquinon, $C^{30}H^{10}O^{6}$, corps qui se sublime en aiguilles rougeâtres et qui donne une laque barytique d'un violet rougeâtre foncé.

IV

ACIDES $C^{48}H^{24}O^{10}$.

ACIDE ÉTHYLPHÉNOLPHTALÉIQUE.

Équiv... $C^{48}H^{24}O^{10} = C^{48}H^{18}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(H^{2}O^{2})(O^{4})$.
Atom... $C^{24}H^{24}O^{5} = (C^{2}H^{5}.C^{6}H^{3}.OH)^{2}.C(OH).C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

On ne connaît que son anhydride, l'éthylphénolphtaléine.

Éthylphénolphtaléine.

Équiv... $C^{48}H^{22}O^{8} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{24}H^{22}O^{4} + H^{2}O$.

Elle prend naissance, d'après Auer, lorsqu'on chauffe des quantités équimoléculaires d'anhydride phtalique et d'éthylphénol ou oxyéthylbenzine, $C^{12}H^{5}(C^{4}H^{5})O^{2}$:

$$2C^{16}H^{10}O^{2} + C^{16}H^{4}O^{6} = C^{48}H^{22}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

Poudre cristalline, rougeâtre, hydratée, devenant anhydre à 110 degrés; chauffée un peu au-dessus de cette température, elle s'altère et se charbonne. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge violet.

V

ACIDES $C^{88}H^{64}O^{10}$.

ACIDE ABIÉTIQUE.

Équiv... $C^{88}H^{64}O^{10}$.
Atom... $C^{44}H^{64}O^{5}$.

L'acide abiétique existe à l'état d'anhydride ou de *colophane* dans les Térébinthacées, notamment le *Pinus abies*. Cet anhydride, grossièrement pulvérisé avec de l'alcool dilué tiède, fixe une molécule d'eau et se convertit en cristaux. Sous l'influence de ce traitement, la colophane fournit 80 à 90 pour 100 d'acide abiétique. Les arbres vivants ne contiennent que l'anhydride, car le suc résineux frais est clair et amorphe; exposé à l'air, il absorbe de l'eau et devient cristallin. On peut facilement, sous le microscope, suivre ces changements sur une goutte de suc. La colophane amorphe conserve sa transparence dans une atmosphère humide : elle ne paraît susceptible de passer spontanément à l'état cristallin que sous l'influence de l'alcool ou de l'huile essentielle qui l'accompagne (Flückiger).

Toutefois, lorsqu'on la fait bouillir avec des lessives alcalines, elle donne des abiétates, savons résineux qu'on emploie à l'état de mélange avec d'autres savons.

Pour préparer l'acide abiétique, on laisse la colophane pulvérisée pendant deux jours avec de l'alcool à 70 degrés ; on fait cristalliser la partie non dissoute dans l'acide acétique, de manière à obtenir une solution concentrée; il se dépose des croûtes cristallines, dures, qu'on reprend par l'alcool chaud, on étend d'eau et on agite : en quelques minutes, la solution se remplit de paillettes cristallines (Emmerling).

L'acide abiétique est en cristaux tricliniques, qui peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur (Kelbe). Il fond à 139 degrés (E.), à 165 degrés (Kelbe, Maly), sans éprouver d'altération ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, le sulfure de carbone. Il ne paraît pas susceptible de donner de dérivé acétylé. Avec le brome, en solution sulfocarbonique, on obtient un dérivé dibromé, $C^{88}H^{62}Br^{2}O^{10}$, qui est sous forme d'une poudre rouge, fusible à 134 degrés.

Distillé avec le chlorure de zinc, il engendre surtout de l'heptyle, $C^{14}H^{14}$.

L'acide iodhydrique, à 145 degrés, lui enlève de l'eau et le convertit en colophane; l'acide chlorhydrique agit de la même manière (E.).

Il n'est pas sensiblement attaqué par la potasse fondante, tandis que l'acide

nitrique, en réagissant sur la colophane, donne des acides isophtalique, trimellique et térébique (Schreder). Avec le permanganate de potassium, l'oxydation est plus complète et on n'obtient que des acides gras, notamment les acides formique et acétique (E.). L'acide chromique donne de grandes quantités d'acide acétique, accompagné d'un peu d'acide trimellique.

Traité à chaud par l'acide iodhydrique et le phosphore, il fournit un hydrocarbure liquide, sans doute un ditérébenthène, qui bout à 220-230 degrés (Liebermann). Chauffé au rouge avec de la limaille de zinc, il engendre du toluène, du m-éthyltoluène, de la naphtaline, de la méthylnaphtaline et du méthylanthracène (Ciamician). La colophane fournit les mêmes produits, surtout du toluène.

L'acide abiétique se comporte vis-à-vis des bases comme un acide bibasique; la plupart de ses sels sont amorphes; quelques-uns sont solubles dans l'éther. Ils ont été étudiés surtout par Maly.

Le *sel d'ammonium* est une masse gélatineuse qu'on prépare avec de l'ammoniaque concentrée.

Le *sel de sodium*, $C^{88}H^{62}Na^2O^{10}$, cristallise dans l'alcool en très petites aiguilles.

Le *sel de calcium*, $C^{88}H^{62}Ca^2O^{10}$, est peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther. Sa solution éthérée se prend bientôt en une masse gélatineuse, qu'on lave avec un peu d'éther, pour avoir le sel pur contenant 5,6 pour 100 de calcium (Kelbe).

Le *sel de baryum* présente le même caractère.

Le *sel de magnésium*, $C^{88}H^{62}Mg^2O^{10}$, résultant de l'action du chlorure de magnésium sur une solution alcaline, est un précipité floconneux, très soluble dans l'alcool.

Le *sel de zinc*, $C^{88}H^{62}Zn^2O^{10}$, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, davantage dans l'éther.

Le *sel de cuivre*, $C^{88}H^{62}Cu^2O^{10}$, est sous forme d'un précipité bleuâtre, soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone.

Le *sel d'argent*, $C^{88}H^{62}Ag^2O^{10}$, est blanc, pulvérulent, soluble dans l'éther.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{88}H^{64}O^{10})$, obtenu avec le sel précédent et l'iodure d'éthyle, est une masse visqueuse, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther (Maly).

L'*anhydride* ou *colophane*, $C^{88}H^{62}O^8$, retirée de la résine des pins, est jaune, cassante, fusible vers 100 degrés, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

L'*acide tétrachloré*, $C^{88}H^{60}Cl^4O^{10}$, obtenu avec le chlore sec, fond à 124 degrés (M.).

L'*acide abiétique dibromé*, $C^{88}H^{62}Br^2O^{10}$, se prépare en ajoutant du brome goutte à goutte dans une solution sulfocarbonique d'acide abiétique. Poudre rouge, fusible à 134 degrés, soluble dans l'alcool et dans le sulfure de carbone.

Abiétine.

Équiv... $C^{106}H^{76}O^{16}$.
Atom... $C^{53}H^{76}O^{8}$.

Maly a donné ce nom à un éther glycérique qu'on obtient au moyen de la glycérine et d'une solution alcoolique d'acide abiétique :

$$C^{88}H^{64}O^{10} + 3C^{6}H^{8}O^{6} = 6H^{2}O^{2} + C^{106}H^{76}O^{8}.$$

La liqueur limpide, mise dans un endroit froid, abandonne au bout d'une quinzaine de jours des gouttelettes huileuses, qui se concrètent en petits cristaux, qu'on lave à l'eau froide; ils sont fusibles à 125 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Il est à noter que la glycérine, même à chaud, ne dissout que des traces d'acide abiétique; l'acide surnage la glycérine (M.).

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{40}H^{14}O^{10}$.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{10} = C^{40}H^{10}(H^{2}O^{2})^{2}O^{2}(O^{4})$.

Atom... $C^{20}H^{14}O^{5} = O\left<\begin{matrix}C^{6}H^{3}(OH)\\C^{6}H^{3}(OH)\end{matrix}\right>CH.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

I. — Fluorescine.

Obtenue par Baeyer en réduisant par le zinc, en solution alcaline, la fluorescéine, $C^{40}H^{12}O^{10}$.

Vernis incolore, soluble dans l'éther, reproduisant facilement son générateur sous l'influence des agents oxydants.

II. — Hydroquinonphtaline.

Obtenue par Ekstrand en hydrogénant par la soude et le zinc l'hydroquinonphtaléine, $C^{40}H^{12}O^{10}$; on fait bouillir, on sature par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther; la solution éthérée est additionnée de benzine, jusqu'à

production d'un trouble, et on chasse l'éther à chaud. A l'évaporation, la benzine laisse déposer de grandes tables incolores, qui retiennent une molécule du dissolvant et qui ont, par conséquent, pour formule :

$$C^{40}H^{14}O^{10} + C^{12}H^{6}.$$

Elle est soluble dans les alcalis, et le soluté incolore devient peu à peu violet à l'air, par suite de la régénération de la phtaléine; l'acide sulfurique la dissout avec une coloration rouge; le soluté donne par une affusion d'eau un précipité floconneux, vert olive. Le précipité, qui constitue la phtalidine, est soluble dans l'éther avec une fluorescence verte, mais la solution s'altère rapidement à l'air.

La *diacétylphtaline*, $2\,C^{4}H^{2}O^{2}(C^{40}H^{14}O^{10})$, s'obtient en chauffant la phtaline avec un excès d'anhydride acétique.

Elle cristallise dans l'esprit de bois en prismes incolores, fusibles à 190-191 degrés (E.).

II

ACIDES $C^{42}H^{16}O^{10}$.

I. — Acide triphénylcarbinoldicarbonique.

Équiv... $C^{42}H^{16}O^{10} = C^{42}H^{14}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})$.
Atom ... $C^{24}H^{16}O^{5} = (C^{6}H^{5})^{2}.C(OH).C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

Fig. 372.

Lorsqu'on oxyde le diphényl-o-xylylméthane, $C^{42}H^{20}$, avec 4 parties de dichromate de potassium et 5 à 6 parties d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, il se forme une très petite quantité de benzophénone, insoluble dans le carbonate sodique, mais on n'obtient pas de corps de la nature des phtalides. Le produit soluble dans la soude étant soumis à l'oxydation, au moyen du permanganate de potassium, on obtient finalement un acide triphénylcarbinoldicarbonique qui est isomère avec ceux qui dérivent des autres carbures, $C^{40}H^{20}$ (Hemilian).

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles soyeuses, qui se ramollissent vers 178 degrés, pour fondre à 180 degrés, en fournissant alors de l'eau et l'anhydride correspondant. Il est assez soluble dans l'eau bouillante et la solution limpide devient laiteuse par le refroidissement; il est très soluble dans l'alcool,

l'éther, l'acide acétique, beaucoup moins dans la benzine, à peine dans la ligroïne.

Il n'est pas réduit par le zinc et la soude, même à l'ébullition. Fondu avec de l'hydrate de baryte, il fournit du gaz carbonique et du triphénylcarbinol.

Les *sels de calcium*, *de baryum* et *d'argent* sont des précipités blancs, amorphes (H.).

L'*anhydride*, $C^{42}H^{14}O^{8}$, est une masse translucide, amorphe, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, insoluble dans l'eau ; avec les alcalis, à l'ébullition, il reproduit son générateur.

L'acide triphénylcarbinoldicarbonique qui vient d'être décrit prend évidemment naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{42}H^{20} + 7O^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{42}H^{16}O^{10}.$$

II. — Acide triphénylcarbinoldicarbonique.

Équiv... $C^{42}H^{16}O^{10} = C^{42}H^{14}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{21}H^{16}O^{5} = (C^{6}H^{5})^{2}.C(OH).C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

Fig. 373.

Cet acide n'est pas connu à l'état libre.

Lorsqu'on fait bouillir 5 grammes de diphényl-m-xylylméthane, pendant quinze à seize heures, avec 20 grammes de bichromate de potassium et 28 grammes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, on obtient un produit qui ne se dissout que partiellement dans une solution de carbonate sodique. La portion insoluble est du diphénylméthylphtalide, $C^{42}H^{16}O^{4}$, en atomes :

$$C^{21}H^{16}O^{2} = (C^{6}H^{5})^{2} : \underset{|}{C} - \underset{|}{C^{6}}H^{3}.CH^{3}$$
$$O - CO,$$

corps fusible à 147 degrés, distillant au-dessus de 300 degrés, donnant à l'ébullition, avec une solution alcoolique de soude concentrée, l'acide méthyltriphénylméthane-o-carbonique, qui passe par réduction à l'état d'acide méthyltriphénylméthane-o-carbonique (Hemilian).

La partie soluble dans le carbonate sodique est un anhydride de l'acide triphénylcarbinoldicarbonique, l'acide diphénylphtalide-carbonique.

Acide diphénylphtalide-carbonique.

Équiv... $C^{42}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{21}H^{14}O^{4} = (C^6H^5)^2.C.C^6H^3.CO^2H$
O-CO.

Il cristallise avec une molécule d'alcool en grosses tablettes qui s'effleurissent rapidement à l'air.

Desséché à 110 degrés, cet anhydride fond à 228 degrés et distille sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique. La poudre de zinc, en solution alcaline, le transforme en acide triphénylméthane-dicarbonique, $C^{42}H^{16}O^{8}$.

Fondu avec la potasse, ou distillé avec un excès d'hydrate de baryte, il fournit à la fois du benzophénone, de l'acide benzoïque et de l'acide isophtalique.

Le *sel de calcium*, $C^{42}H^{13}CaO^{8} + 3\,Aq$, cristallise dans l'alcool à 60 degrés en fines aiguilles brillantes.

Le *sel d'argent*, $C^{42}H^{13}AgO^{8}$, cristallise dans l'alcool en aiguilles capillaires, insolubles dans l'eau (H.).

III. — Acide oxytriphénylméthane-dicarbonique.

Équiv... $C^{42}H^{16}O^{10} = C^{42}H^{14}(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{21}H^{16}O^{5} = (C^6H^5)^2.C(OH).C^6H^3(CO^2H)^2$.

Il n'est pas connu à l'état libre.

Son anhydride prend naissance, avec d'autres corps, lorsqu'on oxyde par le mélange chromique, le diphényl-p-xylylméthane, ou encore l'acide méthyltriphénylméthane-carbonique par le permanganate de potassium (Hemilian). On oxyde au moyen de la soude et du permanganate le mélange acide qui se trouve dans l'eau mère de la préparation de l'acide méthyltriphénylcarbinol-o-carbonique; on précipite la solution par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool, ou mieux dans l'acide acétique.

Acide triphénylméthane-anhydrocarbonique.

Équiv... $C^{42}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{21}H^{14}O^{4} = (C^6H^5)^2.C \langle \begin{matrix} O.CO \\ C^6H^3.CO^2H. \end{matrix}$

La solution acétique chaude l'abandonne par un refroidissement brusque en fines aiguilles soyeuses; par un refroidissement lent, avec une solution étendue, en tablettes dures, transparentes, fusibles à 244-246 degrés, distillables sans décomposition; il est soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

Avec la potasse fondante, il se décompose en benzophénone et en acide

téréphtalique. La poudre de zinc, en solution acide, le transforme en acide triphénylméthane-dicarbonique, $C^{42}H^{16}O^8$.

C'est un acide monobasique dont la plupart des sels sont cristallisables.

Le *sel d'argent*, $C^{42}H^{13}AgO^8$ (à 100 degrés), est un précipité qui cristallise dans l'alcool à 50 degrés en fines aiguilles (H.).

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-30}O^{10}$.

ACIDE α-NAPHTOLMALÉÏNFLUORESCÉIQUE.

Équiv... $C^{48}H^{18}O^{10}$.
Atom... $C^{24}H^{18}O^5 = (OH.C^{10}H^6)^2.C(OH).C^2H^2.CO^2H$.

On ne connaît que l'anhydride, $C^{48}H^{16}O^8$, qui a été préparé par Burckhardt.

On chauffe pendant quatre heures, à 160 degrés, une molécule d'anhydride avec deux molécules d'α-naphtol et un poids de chlorure de zinc égal à celui de l'anhydride. On reprend par l'alcool, on précipite par l'eau, on redissout le précipité dans l'alcool et on répète plusieurs fois le même traitement. On obtient finalement une poudre cristalline violette, formée de tables microscopiques qui fondent à 118-120 degrés.

Ce corps est insoluble dans le sulfure de carbone et la benzine, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; la solution alcoolique, qui est rouge, prend une fluorescence rouge vert prononcée en présence de l'ammoniaque. Ses dissolutions s'altèrent rapidement au contact de l'air.

A côté de cet anhydroacide, il se forme un produit plus soluble dans l'eau et doué d'une fluorescence écarlate. On l'obtient facilement en concentrant les eaux mères de la fluorescéine et en épuisant par l'éther. Purifié par cristallisation dans l'acide acétique, il est sous forme d'aiguilles hygroscopiques, fusibles à 90 degrés (B.).

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-36}O^{10}$.

ACIDE TÉTRABENZYLACÉTONE-DICARBONIQUE.

Équiv... $C^{66}H^{30}O^{10} = C^{10}H^2(C^{14}H^7)^4O^2(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{33}H^{30}O^5 = CO[C(C^7H^7)^2.CO^2H]^2$.

L'acétone-dicarbonate d'éthyle donne des dérivés métalliques, comme l'acétylacétate d'éthyle, dans lesquels le métal peut être remplacé par des radicaux

alcooliques. Le dérivé tétrasodé donne par double décomposition avec l'iodure de benzyle un tétradérivé benzylique, d'après l'équation suivante :

$$2C^4H^4(C^{10}H^2Na^4O^{10}) + 4C^{14}H^7I = 4NaI + 2C^4H^4[C^{10}H^2(C^{14}H^7)^4O^{10}].$$

On saponifie l'éther par la potasse alcoolique.

L'acide tétraméthylé cristallise dans l'alcool en tables qui fondent à 95 degrés (Pechmann).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES A DIX ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE PAUVRES EN HYDROGÈNE.

ADOR. — Sur le diphtalyle : acide diphtalylaldéhydique. *Soc. chim.*, XVIII, 505.

AUER. — Sur l'éthylphénol et la phtaléine qui en dérive. *Soc. chim.*, XLIII, 490.

BAMBERGER et HOOCKER. — Dérivés du rétène : acide diphénylacétone-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 132.

BAMBERGER et PHILIP. — Sur l'acide pyrénique. *Soc. chim.*, XLVI, 167; XLVII, 798.

BIRUKOW. — Sur le méthylérythro-oxy-anthraquinon. *Soc. chim.*, XLVIII, 755.

— Acide érythroxy-anthroquinoncarbonique. *Ibid.*, XLIX, 363.

BLONDEAU et ROBIQUET. — Sur la vulpuline ou acide vulpique de Bebert. *Journ. pharm.*, XLII, 696 (1831).

BOLLEY et KINKELIN. — Matière colorante jaune des lichens; acide vulpinique. *Soc. chim.*, III, 142. — Son identité avec la chrysopicrine. *Ibid.*, 143.

BURCKHARDT. — Fluorescéines de l'acide maléique. *Soc. chim.*, XLVI, 110.

CIAMICIAN. — Distillation de quelques résines avec la poudre de zinc. *Soc. chim.*, XXX, 382.

DREWSEN. — Sur la phtaléine du paracrésol. *Soc. chim.*, XXXVIII, 447.

DYSON. — Dicoumarine et acide hydrodicoumarique. *Soc. chim.* [3], IV, 48.

EKSTRAND. — Sur la phtaléine de l'hydroquinon. *Soc. chim.*, XXXI, 424.

EMMERLING. — Recherches sur l'acide abiétique. *Soc. chim.*, XXXIV, 313.

FRAUDE. — Sur la phtaléine de l'orthocrésylol. *Soc. chim.*, XXXII, 542.

HAMMERSCHLAG. — Acides anthraquinoncarbonique, oxyanthraquinoncarbonique et alizarinecarbonique. *Soc. chim.*, XXX, 3?7.

HEMILIAN. — Diphényl-p-xylylméthane et ses produits d'oxydation. *Soc. chim.*, XXXIV, 326; XLI, 316; XLII, 411.

— Acide triphénylcarbinoldicarbonique. *Ibid.*, XLVII, 435.

KELBE. — Recherches sur l'acide abiétique. *Soc. chim.*, XXXV, 531.

KOSTANECKI. — Synthèses des anthracoumarines au moyen des acides cinnamique et m-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XLIX, 538.

MALY. — Recherches sur l'acide abiétique. *Rép. de chim. pure*, IV, 443. *Soc. chim.*, I, 380; III, 297; VI, 142.

MÖLLER et STRECKER. — Sur l'acide vulpique et ses dérivés. *Rép. de chim. pure*, II, 183.

PECHMANN. — Combinaison des phénols avec l'acide benzoybenzoïque; phtaléine benzolrésorcique. *Soc. chim.*, XXXVII, 246.

— Acide tétrabenzylacétone-dicarbonique. *Ibid.* [3], VII-VIII, 6.

SPRENGEL. — Recherches sur l'acide vulpique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXXVI, 173, 474; XXXVII, 223; XXXVIII, 570; XLV, 721.

STEIN. — Matière jaune du *Parmelia parietina*. *Journ. für prakt.*, XCI, 100; *Jahresb. der Chem.*, 553 (1864).

ZULKOWSKY. — Sur la coralline et ses principes constituants : coralline-phtaléine. *Soc. chim.*, XXXII, 235.

ACIDES A DOUZE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

GÉNÉRALITÉS.

Les acides à douze équivalents d'oxygène sont monobasiques, bibasiques ou tribasiques; ces derniers, qui sont toujours à fonction simple, ont été décrits précédemment (voy. p. 1374).

Les *acides monobasiques*, riches en hydrogène, appartiennent à la série grasse. Ils dérivent d'alcools polyatomiques pour la plupart et jouissent de toutes les propriétés de ces derniers. Tel est le cas des acides arabonique, glucosaccharique, ribonique, qui sont des alcools tétratomiques, susceptibles d'engendrer des anhydrides, la métasaccharine, le lactone ribonique, etc. On les prépare simplement en oxydant les alcools correspondants.

Les acides monobasiques qui appartiennent à la série aromatique peuvent cumuler dans leurs molécules les fonctions d'alcools et de phénols. Ainsi l'acide alizarine-carbonique est à la fois un acide monobasique et un phénol diatomique, dérivé de l'oxyanthraquinon; l'acide quinique est tétraphénolique; l'acide orcine-phtaléique est à la fois un alcool monoatomique et un phénol diatomique, etc. Ils donnent naissance à des anhydrides, comme l'orcinphtaléine, l'hydroquinon-naphtaléine.

Les *acides bibasiques* sont de beaucoup les plus nombreux; ils peuvent être à la fois des alcools, des aldéhydes, des acétones, des éthers, des phénols.

L'acide mésoxalique, les acides tartriques, l'acide dioxymaléique, etc., sont des alcools diatomiques; les acides aldéhydo-oxyphtaliques sont des acides aldéhydo-phénols; l'acide hémipinique est un éther diméthylique de phénol; l'acide diphénacylmalonique est acétonique, etc.

Plusieurs d'entre eux ne paraissent pas susceptibles d'exister à l'état de liberté; mais on a décrit leurs dérivés, notamment leurs anhydrides; lorsqu'on cherche à les isoler, ils se dédoublent en eau et en anhydres. Tel est le cas de l'acide difluorescéique dont on connaît la fluorescéine, la tétrabromofluorescéine ou éosine; l'acide dibenzoylsuccinique fournit un éther diéthylique, l'acide diphénylfurfurane-dicarbonique, l'anhydride dibenzoylsuccinique, etc. On obtient tous ces corps synthétiquement, par des méthodes qui ont été indiquées précédemment.

CHAPITRE PREMIER

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{10}H^{10}O^{12}$.

I

ACIDE ARABONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{10}O^{12} = C^{10}H^2(H^2O^2)^4(O^4)$.
Atom... $C^5H^{10}O^6 = CH^2(OH).(CHOH)^3.CO^2H$.

Il a été découvert en 1885 par Bauer en soumettant l'arabinose, extraite de la gomme du cerisier, à l'action simultanée du brome et de l'eau :

$$C^{10}H^{10}O^{10} + Br^2 + H^2O^2 = 2\,HBr + C^{10}H^{10}O^{12}.$$

Ainsi, l'arabinose de Scheibler se comporte comme un corps aldéhydique; Kiliani la considère comme l'aldéhyde du pentoxypentane normal, $C^{10}H^{10}O^{10}$, en atomes :

$$C^5H^{10}O^5 = CH^2OH.(CHOH)^3.CHO,$$

l'acide arabonique étant un *acide tétroxyvalérianique :*

$$C^{10}H^{10}O^4 + 4\,O^2 = C^{10}H^{10}O^{12}.$$

Pour le préparer, on dissout 20 grammes d'arabinose dans 100 grammes d'eau et on ajoute 48 grammes de brome; au bout d'une heure environ, la réaction est terminée. On traite la liqueur par l'oxyde d'argent, on filtre, et on fait bouillir pendant un quart d'heure avec du carbonate de calcium, puis on concentre; on obtient des aiguilles soyeuses d'arabonate de calcium (K.). On peut aussi précipiter la solution d'acide arabonique par le carbonate de cadmium à chaud; on purifie le sel par cristallisation et on le décompose par l'hydrogène sulfuré; la solution, fortement concentrée, abandonne l'acide arabonique en cristaux sous la cloche sulfurique (Bauer).

Lorsqu'on chauffe au bain-marie, à 35 degrés, 1 partie d'arabinose avec 2 parties d'acide azotique d'une densité de 1,2, il se produit une vive réaction, qui se termine au bout de six heures ; on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de calcium, et, après filtration, il se dépose une abondante cristallisation d'arabonate de calcium. Ce procédé est préférable au précédent pour préparer l'acide arabonique (K.).

L'acide arabonique est en cristaux soyeux, microscopiques, fortement hydroscopiques, très solubles dans l'eau, fusibles à 89 degrés (B.). Il dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_D = -67°,37.$$

Le *sel d'ammonium*, qui est très soluble, est cristallisable.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^9CaO^{12} + 5\,Aq$, obtenu au moyen de l'acide libre et du carbonate de calcium, cristallise en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de strontium*, $C^{10}H^9SrO^{12} + 5\,Aq$, ressemble au précédent (K.).

Le *sel de cadmium* est extrêmement soluble dans l'eau ; il cristallise en aiguilles soyeuses qui paraissent appartenir au système orthorhombique (B.). Sa solution aqueuse est précipitée par l'alcool.

Le *sel de cuivre* est cristallisable (B.).

II

ACIDE RIBONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{10}O^{12} = C^{10}H^2(H^2O^2)^4(O^4)$.
Atom... $C^5H^{10}H^6 = CH^2(OH).(CHOH)^3.CO^2H$.

D'après Fischer et Piloty, l'acide arabonique a un isomère stéréochimique, l'acide ribonique, les deux acides pouvant être représentés par les schémas suivants :

$$\begin{array}{cccccc} & OH & & OH & & H \\ & | & & | & & | \\ CH^2(OH).C & - & C & - & C.CO^2H. & \\ & | & & | & & | \\ & H & & H & & OH \end{array} \qquad \begin{array}{cccccc} & OH & & OH & & OH \\ & | & & | & & | \\ CH(OH).C & - & C & - & C.CO^2H. & \\ & | & & | & & | \\ & H & & H & & H \end{array}$$

Acide arabonique. Acide ribonique.

L'acide ribonique conduit par réduction à un nouveau pentose, $C^{10}H^{10}O^{10}$, dont l'oxydation fournit un acide trioxyglutarique inactif, $C^{10}H^8O^{14}$.

Pour le préparer, on chauffe à l'autoclave pendant trois heures, à 130 degrés, 600 grammes d'acide arabonique dissous dans 6 litres d'eau, avec 500 grammes de pyridine ; on fait ensuite bouillir le liquide brun clair avec 650 grammes d'hydrate de baryum cristallisé, jusqu'à disparition de la base, et on précipite la baryte par un léger excès d'acide sulfurique. Afin d'enlever la matière brune, on ajoute au soluté 60 grammes de carbonate de plomb, mis en suspension dans l'eau, on filtre et on précipite par l'hydrogène sulfuré ; la

liqueur filtrée est alors parfaitement incolore. On la neutralise par la craie, on décolore au noir animal pur et on évapore en consistance sirupeuse. Après douze heures, on sépare un abondant dépôt d'arabonate de calcium, on précipite la chaux par l'acide oxalique et on neutralise la liqueur filtrée par l'hydrate de cadmium; par concentration, il se dépose du ribonate de cadmium sous forme d'aiguilles; après avoir purifié ce sel par cristallisation, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, et, à l'évaporation, il reste une masse cristalline, constituée par le lactone ribonique.

Les *ribonates de calcium, de baryum, de plomb* sont gommeux et très solubles dans l'eau.

Le *sel de cadmium* est légèrement dextrogyre :

$$[\alpha]_D = + 0°,6.$$

L'*hydrazide*, qui est très soluble dans l'eau, cristallise en petites aiguilles qui fondent à 162-164 degrés, et qui se décomposent à 180 degrés.

L'acide ribonique se distingue de l'acide arabonique par son sel de calcium, qui est très soluble et incristallisable, l'arabonate calcique étant peu soluble et cristallisable. Les sels de cadmium se ressemblent, à cela près que celui de l'acide arabonique est notablement plus soluble; en outre, les lactones sont différents; celui de l'acide ribonique fond à 72-76 degrés, et son pouvoir rotatoire a pour valeur:

$$[\alpha]_D = - 18°,$$

tandis que le lactone arabonique fond à 95-98 degrés et possède un pouvoir rotatoire plus considérable :

$$[\alpha]_D = - 73°,9.$$

Lactone ribonique.

Équiv... $C^{10}H^8O^{10}$.
Atom... $C^5H^8O^5$.

Il cristallise dans l'éther acétique chaud en longs prismes incolores, fusibles à 72-76 degrés; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone; l'éther acétique le dissout assez bien à chaud; il est au contraire fort peu soluble dans l'éther; sa solution aqueuse ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Chauffé pendant trois heures à 130-135 degrés avec 5 parties d'eau et 1 partie de pyridine, il se transforme en acide arabonique, qu'on purifie en passant par le sel de calcium.

Traité par l'amalgame de sodium, à 2,5 pour 100, en présence de l'acide sulfurique étendu, il se transforme en *ribose*, $C^{10}H^{10}O^{10}$, corps qui fournit du furfurol lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique à 10 pour 100.

Oxydé au moyen de l'acide nitrique d'une densité de 1,12, le lactone ribonique engendre un acide trioxyglutarique inactif, $C^{10}H^8O^{14}$ (E. Fischer et Piloty).

III

ACIDE XYLONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{10}H^{5}O^{6}$.

L'acide xylonique a été préparé par Allen et Tollens en oxydant le xylose par l'eau de brome, comme pour la préparation de son isomère, l'acide arabonique avec l'arabinose.

Cet acide, qui n'a pas été obtenu encore à l'état cristallin, est lévogyre au moment où il est mis en liberté, mais peu à peu la déviation diminue et fait place à un pouvoir rotatoire qui a pour valeur :

$$[\alpha]_D = + 17°,48.$$

L'acide arabonique, au moment de sa mise en liberté, n'est que légèrement lévogyre; mais son pouvoir rotatoire, au lieu de diminuer et de changer de signe, va en croissant jusqu'à — 45°,86 (A. et T.).

Les *sels de calcium, de zinc* et *d'argent* sont amorphes.

Le *sel de strontium*, $C^{10}H^{9}SrO^{10} + n\,Aq$, cristallise en lamelles quadrangulaires. Il retient environ quatre équivalents d'eau; il s'effleurit à l'air en perdant une partie de son eau de cristallisation. Son pouvoir rotatoire est de

$$[\alpha]_D = - 12°,14,$$

alors que celui de l'arabonate de strontium à cinq équivalents d'eau est de + 1°,96 (A. et T.).

II

ACIDES $C^{12}H^{12}O^{12}$.

I

ACIDE GLUCOSACCHARIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{12} = C^{12}H^{4}(H^{2}O^{2})^{4}(O^{4})$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{6} = CH^{2}(OH).CH(OH).CH(OH).C(CH^{3})(OH).CO^{2}H$.

SYN. — *Acide saccharinique.*

L'anhydride de cet acide, la saccharine, a été découvert en 1881, par Péligot, en traitant par la chaux la glucose ordinaire. On fait bouillir le soluté de ces deux corps et on ajoute à la liqueur filtrée la quantité d'acide oxalique nécessaire pour précipiter la chaux; on filtre de nouveau, puis on évapore jusqu'à

consistance sirupeuse : il se dépose bientôt de volumineux cristaux de saccharine, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. La saccharine s'obtient plus facilement à l'aide du lévulosate de chaux qu'au moyen du sucre interverti ou de la glucose provenant de la saccharification de l'amidon (Péligot).

Pour la préparer, Scheibler dissout dans sept à huit fois son poids d'eau la glucose, la lévulose ou le sucre interverti, il porte à l'ébullition et ajoute un excès de chaux encore chaude et fraîchement éteinte, l'ébullition étant maintenue jusqu'à ce que le liquide, qui s'est fortement coloré en brun, ne laisse plus déposer un précipité jaune brun. On laisse refroidir, on décante le liquide jaune clair avec un siphon, on précipite la chaux libre par un courant de gaz carbonique, et on décompose les sels de chaux par une quantité calculée d'acide oxalique. La liqueur filtrée, concentrée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, finit peu à peu par cristalliser au bout d'un temps plus ou moins long ; en ajoutant au besoin quelques cristaux d'une opération précédente, le tout ne tarde pas à se prendre en masse. On fait écouler les eaux mères, on dessèche sur des briques et on purifie la saccharine par plusieurs cristallisations (S.).

Kiliani dissout 1 kilogramme de sucre de canne interverti dans 9 litres d'eau froide et ajoute peu à peu 100 grammes d'hydrate de calcium pulvérisé ; il abandonne le liquide pendant quinze jours, en agitant souvent, puis ajoute de nouveau à la solution rougeâtre 400 grammes de chaux ; au bout de cinq à six semaines, on filtre, on sature par le gaz carbonique et on précipite le reste de la chaux par l'acide oxalique : la solution filtrée, amenée en consistance sirupeuse, laisse déposer de la saccharine, qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante. Le sucre donne environ la dixième partie de son poids de saccharine.

Lorsqu'on fait bouillir la solution, celle-ci devient acide ; en saturant plusieurs fois par la chaux et en continuant l'ébullition, on transforme tout le produit en sel calcique ; en décomposant ce dernier par l'acide oxalique, on obtient 98 pour 100 d'acide libre. L'acide saccharinique n'est pas stable, car il se dédouble partiellement en eau et en anhydride lorsqu'on évapore ses dissolutions aqueuses (K.).

Le *sel de potassium*, $C^{12}H^{11}KO^{12}$, cristallise en tables lorsqu'on évapore ses dissolutions concentrées.

Les *sels de calcium* et *de zinc* sont anhydres (à 100-110 degrés) et incristallisables.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^{12}CuO^{12} + 2\ H^2O^2$, s'obtient en faisant bouillir une solution aqueuse de saccharine avec du carbonate de cuivre (K.).

Saccharine.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^6H^{10}O^5$.

C'est l'anhydride de l'acide précédent.

Elle est en beaux prismes blancs, éclatants, plus ou moins transparents,

présentant l'apparence d'un prisme rhomboïdal droit, dont les angles solides latéraux seraient remplacés par des faces très développées ; elle jouit d'une double réfraction très énergique (Des Cloizeaux). Elle fond à 160-161 degrés (Scheibler) ; elle est relativement très stable, car on peut la volatiliser sans décomposition. 100 parties d'eau en prennent 13 parties à 15 degrés ; l'éther l'enlève à sa solution aqueuse concentrée, même en présence de la soude. Chauffée avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, elle donne les acides formique, acétique, glycollique ; avec le permanganate de potassium, il se fait surtout de l'acide carbonique et de l'acide acétique. Chauffée au bain-marie avec 3 parties d'acide nitrique (D = 1,375), elle s'oxyde lentement, avec dégagement de vapeurs nitreuses ; on obtient finalement de l'acide oxalique et de l'*acide saccharonique*, $C^{12}H^{10}O^{14}$ (K.). Elle ne fermente pas au contact de la levure de bière et ne réduit qu'à l'ébullition la liqueur de Fehling, et n'est pas altérée par l'acide chlorhydrique, même après une ébullition prolongée.

Traitée en solution concentrée par l'iodure de potassium et la soude, elle engendre de l'iodoforme : la réaction, lente à froid, s'effectue rapidement à chaud (Hermann et Tollens).

Distillée au bain d'huile avec son poids d'eau et 4 parties de potasse, elle commence à se décomposer vers 200 degrés ; vers 230-240 degrés, il se dégage de l'hydrogène, puis une petite quantité d'un liquide à odeur propylique ; en traitant le résidu par l'acide sulfurique, il se dégage du gaz carbonique, et, à la distillation, il passe de l'acide formique, tandis que le résidu renferme de l'acide lactique (H. et T.). Enfin, réduite par un mélange d'acide iodhydrique et de phosphore, elle donne un anhydride, l'α-méthyl-γ-valérolactone, $C^{12}H^{10}O^{4}$.

II

ACIDE MALTOSACCHARIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^6H^{12}O^6 = CH^2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(CH^2.OH).CO^2H$ (?).

SYN. — *Acide isosaccharinique.*

L'acide libre n'est pas connu : lorsqu'on cherche à l'isoler de ses sels, il se dédouble en eau et en anhydride ou isosaccharine. Celle-ci a été préparée par Cuisinier au moyen de la chaux et de l'extrait de malt ou du sucre de lait.

Des sirops de malt, saturés de chaux, sont abandonnés à l'étuve, à une température de 20 degrés, jusqu'à ce que le pouvoir rotatoire reste constant; le liquide brun obtenu, saturé de gaz carbonique, fournit un liquide moins foncé, contenant en dissolution des principes neutres, provenant de la décomposition du maltose par la chaux ; à l'évaporation, il se dépose un sel calcique, très léger ; on le lave à l'eau, on le pulvérise et on le décompose en suspension dans l'eau, qui n'en prend guère que 1 pour 100, par de l'acide oxalique. Le liquide étant amené en consistance sirupeuse, il se dépose de grands cristaux, qu'on purifie par plusieurs cristallisations (Cuisinier).

Kiliani prépare l'isosaccharine de la manière suivante : on dissout 1 kilogramme de sucre de lait dans 9 litres d'eau, additionnés de 450 grammes de chaux éteinte ; le mélange est abandonné à lui-même pendant six semaines à la température ordinaire, ou bien porté à l'ébullition, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne se trouble plus par une ébullition ultérieure. Dans les deux cas, on sature de gaz carbonique le liquide décanté, on porte à l'ébullition et on concentre au volume de 2 litres : il se dépose de l'isosaccharinate de calcium, qu'on lave et qu'on décompose par l'acide oxalique ; par concentration, l'isosaccharine se dépose à l'état de pureté.

Isosaccharine.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{5}$.

Elle est en gros cristaux, fusibles vers 95 degrés (C.), volatils sans décomposition. Une solution à 10 pour 100 possède une déviation à droite :

$$[\alpha]_D = +63°.$$

Les acides étendus modifient sa rotation ; avec l'acide acétique concentré, on a :

$$[\alpha]_D = +73°,50.$$

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, la glycérine.

Sa solution aqueuse n'est pas fermentescible et ne réduit pas la liqueur cupro-potassique ; elle se prend en masse lorsqu'elle est concentrée et qu'on l'additionne d'un lait de chaux.

Elle s'unit aux alcalis pour former des sels neutres au papier de tournesol ; avec la soude, la rotation de la solution passe de droite à gauche, et la rotation à gauche est augmentée lorsqu'on sature la soude par un acide.

Réduite au réfrigérant ascendant par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, elle engendre de l'acide méthylpropylacétique, et l'α-méthylvalérolactone, $C^{12}H^{10}O^{4}$. L'oxydation par l'oxyde d'argent ne fournit pas trace d'acide acétique ; avec l'acide nitrique, on obtient un acide tribasique, l'acide dioxypropényldicarbonique, accompagné d'acides oxalique et glycollique.

III

ACIDE MÉTASACCHARINIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{6} = CH^{2}(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH^{2}.CO^{2}H$ (?).

L'anhydride correspondant, la métasaccharine, a été obtenu par Kiliani comme produit secondaire de l'isosaccharine au moyen du sucre de lait.

Les eaux mères de l'isosaccharine de calcium, abandonnées pendant plusieurs mois dans une capsule couverte, se chargent de moisissures et laissent déposer un sel calcique cristallisé, qu'on purifie dans l'eau bouillante.

Ce nouveau sel est en prismes blancs, microscopiques, peu solubles dans l'eau froide, ayant pour formule :

$$C^{12}H^{11}CaO^{12} + H^2O^2.$$

Il perd son eau de cristallisation à 120-130 degrés. Décomposé par l'acide oxalique, il ne fournit pas l'acide métasaccharique, mais ses produits de décomposition, l'eau et la métasaccharine.

Métasaccharine.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^6H^{10}O^5$.

Au lieu de prendre pour point de départ le sucre de lait, il est plus avantageux de partir du galactose. On dissout ce dernier dans 10 parties d'eau, on ajoute 5 parties d'hydrate de chaux récemment préparé, puis on abandonne le tout pendant un mois dans un flacon fermé, en agitant le premier jour. Le mélange, d'abord solide et jaunâtre, se liquéfie avec une teinte rouge et il se dépose une masse volumineuse, formée de sels calciques. On la lave avec une petite quantité d'eau, on ajoute cette eau de lavage au liquide filtré et on le fait bouillir pendant trois heures, en agitant constamment et en remplaçant l'eau évaporée. Il se fait un nouveau dépôt de sels basiques, qu'on sépare par filtration; on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide carbonique, on filtre et on concentre jusqu'à ce que le poids du liquide soit le double du poids du galactose. Après refroidissement et addition, si c'est possible, d'une trace de métasaccharate de calcium cristallisé, il se dépose au bout d'une semaine une masse cristalline, qui représente 14 pour 100 du poids du galactose employé. Il ne se forme pas, dans ces conditions, d'isosaccharate de calcium (Kiliani et Sanda, *Soc. chim.* [3], t. IX-X, p. 1184).

Elle est en cristaux neutres, orthorhombiques, doués d'une saveur amère; elle est lévogyre, son pouvoir rotatoire ayant pour valeur :

$$[\alpha]_D = -48°,4.$$

Elle est très soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, fort peu dans l'éther; elle se ramollit vers 135 degrés et fond sans altération à 141-142 degrés (K.).

Elle réduit à chaud le nitrate d'argent. Avec les oxydes ou les carbonates, elle fournit à chaud les sels de l'acide métasaccharinique.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^{11}CuO^{12} + H^2O^2$, est en lamelles vertes, microscopiques.

Le *sel de plomb* est cristallin.

Le *sel de calcium*, signalé plus haut, est un produit constant, quoique peu abondant, de l'action de la chaux sur le sucre de lait (K.).

Chauffée avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,2, la métasaccharine fournit de l'acide trioxyadipique, $C^{12}H^{10}O^{14}$, puis de l'acide adipique, $C^{12}H^{10}O^{8}$, ce qui semble indiquer que l'acide métasaccharinique est à la fois un acide monobasique et un alcool primaire.

Lorsqu'on traite pendant deux heures et demie, dans un appareil à reflux, 20 grammes de métasaccharine avec 5 grammes de phosphore rouge et 200 grammes d'acide iodhydrique concentré, on obtient, presque exclusivement, comme produit de réduction, le caprolactone normal, $C^{12}H^{10}O^{4}$ (K.).

IV

ACIDE PARASACCHARINIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{6}$.

SYN. — *Acide parasaccharique.*

Lorsqu'on précipite exactement les eaux mères du métasaccharate calcique, obtenu avec le galactose, par l'acide oxalique et qu'on sépare l'acide lactique du liquide concentré par un grand nombre d'épuisements à l'éther, il reste un résidu acide, sirupeux, qui ne fournit que difficilement des sels cristallisables.

Pour en retirer un sel barytique cristallisé, on porte à l'ébullition et on sature un tiers du mélange acide par du carbonate de baryum, on ajoute le reste de l'acide, puis de l'alcool, et on abandonne le mélange à lui-même, en vase clos, pendant quelques mois. Il se dépose peu à peu des cristaux blancs, dont on accélère la formation en frottant les parois du vase avec une baguette de verre. Le galactose fournit environ la dixième partie de son poids de sel brut. Une nouvelle cristallisation dans un peu d'eau donne de fines aiguilles ou des prismes hydratés, qui commencent à fondre à 86-87 degrés et qui répondent à la formule

$$C^{12}H^{11}BaO^{12} + 2H^{2}O^{2}.$$

Ce sel jouit des mêmes propriétés que celles du métasaccharate de baryum; mais, tandis que ce dernier fournit un lactone bien cristallisé, le nouvel acide ne donne qu'un lactone incristallisable, ayant sensiblement le même pouvoir lévogyre:

$$[\alpha]_{D} = -27°,7.$$

Le métasaccharate de calcium cristallise facilement, celui de l'acide parasaccharique est incristallisable; même différence entre les hydrazides.

Sous l'influence de l'oxyde d'argent, l'acide parasaccharique n'engendre pas trace d'acide acétique, mais du gaz carbonique, de l'acide glycollique, ainsi qu'un acide intermédiaire dont le sel de calcium est cristallin.

Le sirop concentré, provenant de la décomposition du parasaccharate de

baryum, est-il traité par l'acide iodhydrique, il y a production d'un caprolactone bouillant à 217°,5 (corr.), point d'ébullition de l'α-éthylbutyrolactone. Ce corps est, en outre, caractérisé par un sel barytique qui cristallise dans l'alcool en groupes de lamelles ou en prismes incolores.

Kiliani et Sanda ont proposé pour l'acide parasaccharique l'un des deux schémas suivants :

$$\begin{array}{ccc} CH^2OH & & CH^2OH \\ | & & | \\ CHOH & & CHOH \\ & \searrow CH \swarrow & \\ & | & \\ & CO^2H & \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{ccc} CH^2OH & & CH^2OH \\ | & & | \\ CH^2 & & CHOH \\ & \searrow COH \swarrow & \\ & | & \\ & CO^2H. & \end{array}$$

V

ACIDE ISODULCITONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^6H^{12}O^6$.

L'isodulcite ou rhamnose, $C^{12}H^{12}O^{10}$, est une méthylarabinose, susceptible de s'oxyder à la manière de l'arabinose :

$$C^{12}H^{12}O^{10} + O^2 = C^{12}H^{12}O^{12}.$$

On agite avec du brome en excès une solution aqueuse d'isodulcite ; après deux heures, on chasse par la chaleur l'excès de réactif, on neutralise par l'oxyde d'argent et, en concentrant la liqueur au bain-marie, on obtient, non l'acide libre, mais son anhydride ou rhamnosaccharine (Will et Peters ; B. Raymann).

Bouilli avec de l'eau et du carbonate de calcium, cet anhydride fournit l'*isodulcitonate de calcium*, $C^{12}H^{11}CaO^{12}$, masse gommeuse, très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, préparé d'une manière analogue, présente les mêmes caractères (W. et P.).

Rhamnose-saccharine.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^6H^{10}O^5$.

Raymann conseille d'ajouter peu à peu du brome dans une solution concentrée de rhamnose, d'enlever le brome au moyen du carbonate d'argent et de précipiter l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré. La liqueur, fortement concentrée, laisse déposer de fines aiguilles qui fondent à 140-142 degrés.

Ce corps, qui est très rapproché de la métasaccharine de Kiliani, est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Sa solution aqueuse, qui est lévogyre, a sensiblement pour valeur :

$$[\alpha]_D = -39°.$$

VI

ACIDE FORMALDÉHYDO-PYRUVIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{6}$.

Le lactone correspondant, $C^{12}H^{10}O^{10}$, sans doute en atomes:

$$C^6H^{10}O^5 = \left\langle \begin{array}{l} CH^2.\overset{\overset{\displaystyle CH^2.OH}{|}}{C}.CH^2OH \\ CO.\underset{|}{C}HOH, \end{array} \right.$$

a été obtenu par Hosaeus en chauffant 25 grammes d'acide pyruvique avec 90 grammes d'aldéhyde méthylique à 40 pour 100, 1200 centimètres cubes d'eau et 70 grammes de chaux éteinte dans 250 grammes d'eau. On précipite exactement la chaux, on concentre et on reprend le résidu sirupeux par l'alcool.

Le corps lactonique cristallise en aiguilles, fusibles à 184 degrés; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Il donne avec la soude un sel $C^{12}H^{11}NaO^{12}$, dont la solution fournit avec le chlorure de calcium un précipité cristallin, ayant pour formule $C^{12}H^{11}CaO^{12}$.

III

ACIDES $C^{14}H^{14}O^{12}$.

ACIDE DIGITALONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^{7}H^{14}O^{6}$.

D'après Kiliani, la digitaline pure fournit, par son dédoublement, un mélange de sucre que l'eau de brome transforme en acides gluconique et digitalonique. On opère la séparation en agitant le sirop acide avec un mélange d'alcool et d'éther; le lactone digitalonique se dissout dans l'éther, en entraînant très peu d'acide gluconique; on le purifie par cristallisation dans l'eau.

Oxydé en solution aqueuse, vers 50 degrés, par l'oxyde d'argent, ce lactone fournit un mélange de carbonate et d'acétate d'argent. Réduit à l'ébullition par l'acide iodhydrique, il engendre un carbure d'hydrogène, ainsi qu'un corps neutre volatil dans la vapeur d'eau, probablement l'heptolactone (Kiliani).

IV

ACIDES $C^{16}H^{16}O^{12}$.

ACIDE TÉTROXYDIPROPYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{16}O^{12}$.
Atom... $C^{8}H^{16}O^{6} = [CH^{2}(OH).CH(OH)CH^{2}]^{2}.CH.CO^{2}H$.

L'anhydride de cet acide a été obtenu par Hjelt en faisant bouillir avec de l'eau de baryte l'anhydride $C^{16}H^{11}Br^{3}O^{4}$ de l'acide tribromo-oxydopropylacétique, ou encore l'acide tétroxydipropylmalonique, $C^{18}H^{16}O^{16}$:

$$C^{18}H^{16}O^{16} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{14}O^{10}.$$

L'acide libre est peu stable et se transforme facilement en eau et en anhydride. Ce dernier, qui est huileux, se comporte encore comme un acide.

V

ACIDES $C^{52}H^{52}O^{12}$.

ACIDE DE GROGER.

Équiv... $C^{52}H^{52}O^{12}$.
Atom... $C^{26}H^{52}O^{6}$.

Lorsqu'on saponifie la graisse de bœuf par la potasse, on obtient des savons qu'on décompose par l'acide sulfurique pour mettre les acides gras en liberté; on les transforme en savons de potasse qu'on dissout dans l'eau bouillante et on traite la solution par une solution de permanganate de potassium à 5 pour 100. On chauffe au bain-marie, on filtre, on acidifie par l'acide sulfurique étendu et on sèche le précipité lavé à l'eau bouillante. Ce précipité, chauffé au bain-marie avec de l'éther, se dissout partiellement: le résidu insoluble, lavé à l'éther froid et dissous dans l'alcool absolu bouillant, se dépose par le refroidissement en lamelles rhombiques, incolores, fusibles à 122°,5, répondant à la formule $C^{52}H^{52}O^{12}$.

Cet acide est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool bouillant. Il se dissout à chaud dans les lessives alcalines.

Le *sel de potassium* est une poudre blanche, soluble dans l'eau.
Le *sel d'argent* est un précipité blanc, floconneux (G.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{12}$.

ALLEN et TOLLENS. — Acide xylonique, isomère avec l'acide arabonique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 111.
BAUER (B.-W.). — Sucre provenant de l'Agar-agar et sur un nouvel acide obtenu au moyen de l'arabinose. *Soc. chim.*, XLIV, 331.
CUISINIER. — Sur l'acide arabonique et sur le sucre de lichénine. *Soc. chim.*, XLVI, 682.
DES CLOIZEAUX. — Forme cristalline et propriétés optiques de la saccharine. *Soc. chim.*, XXXV, 439.
FISCHER et PILOTY. — Sur l'acide ribonique et le second acide trioxyglutarique inactif. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 777.
CRÖGER. — Oxydation des acides gras du suif au moyen du permanganate de potassium. *Soc. chim.*, XLVI, 66.
HERMANN et TOLLENS. — Sur quelques réactions de la saccharine. *Soc. chim.*, XLV, 759.
HJELT. — Dilactones et acide diallylacétique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 290.
HOSAEUS. — Acide formaldéhydo-pyruvique. *Soc. chim.* [3], XI-XII, 129.
KILIANI. — Saccharine et acide saccharique. *Soc. chim.*, XL, 152.
— Saccharine et isosaccharine. *Ibid.*, XLII, 486; XLV, 756-758.
— Sur l'arabinose; composition de l'acide arabonique. *Ibid.*, XLVII, 410.
— Arabinose et sel de strontium de l'acide arabonique. *Ibid.*, XLVIII, 283.
— Constitution de l'acide isosaccharique. *Ibid.*, XLVI, 320.
— Dilactone de l'acide métasaccharique. *Ibid.*, XLIX, 709.
— Oxydation de l'arabinose par l'acide nitrique. *Ibid.* [3], II, 403.
— Sur l'acide digitalonique. *Ibid.* [3], IX-X, 76.
LIPPMANN. — Sur la présence de la saccharine dans le sucre fabriqué par osmose. *Soc. chim.*, XXXVI, 227.
PELIGOT. — Découverte de la saccharine. *Soc. chim.*, XXXV, 439; XXXVI, 226.
RAYMANN. — Sur le rhamnose ou isodulcite. *Soc. chim.* [3], I, 381.
SCHEIBLER. — Sur l'acide saccharinique. *Soc. chim.*, XXXVI, 227.
WILL et PETERS. — Sur quelques dérivés de l'isodulcite : acide isodulcitonique. *Soc. chim.* [3], I, 381.

CHAPITRE II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{12}$.

I

ACIDES $C^6H^4O^{12}$.

ACIDE MÉSOXALIQUE.

Équiv... $C^6H^4O^{12} = C^6(H^2O^2)^2(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^3H^4O^6 = (OH)^2.C(CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide dioxymalonique.*

Il a été obtenu en 1838 par Liebig et Wöhler en faisant bouillir une solution concentrée d'alloxanate de baryum : la liqueur se trouble, il se dégage un peu d'acide carbonique et il se fait un abondant dépôt de mésoxalate de baryum, tandis que l'eau mère renferme de l'urée; la même réaction a lieu lorsqu'on ajoute une dissolution bouillante d'acétate de plomb dans une solution d'alloxane : il se précipite un sel de plomb qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne de l'acide mésoxalique :

$$C^8H^2Az^2O^8 + 3\,H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + C^6H^4O^{12}.$$

L'acide mésoxalique prend encore naissance :

1° Dans la réaction de l'iode sur une solution aqueuse d'acide amidomalonique (Baeyer) :

$$C^6H^5AzO^8 + I^2 + 2\,H^2O^2 = HI + AzH^4I + C^6H^4O^{12};$$

2° En faisant bouillir l'acide bibromomalonique avec de l'eau de baryte (Petriew) :

$$C^6H^2Br^2O^8 + 2\,H^2O^2 = 2\,HBr + C^6H^4O^{12};$$

3° Lorsqu'on traite à froid par l'oxyde d'argent l'acide dibromopyruvique, mais il est mélangé d'acide oxalique; on transforme le mélange en sels calciques, celui de l'acide mésoxalique étant soluble (Wichelhaus) :

$$C^6H^2Br^2O^6 + 4\,AgHO^2 = 2\,AgBr + Ag^2 + H^2O^2 + C^6H^4O^{12};$$

4° Lorsqu'on traite par la baryte bouillante l'hypocaféine : il se dégage de l'ammoniaque et de la méthylamine, tandis qu'il se précipite du mésoxalate de baryum (E. Fischer) :

$$C^{12}H^9Az^3O^6 + 4H^2O^2 = C^2O^4 + 2C^2H^5Az + C^6H^4O^{12} + AzH^3;$$

5° Théoriquement, l'acide mésoxalique doit se former dans l'oxydation de l'acétone, en même temps que les acides pyruvique, oxymalonique, etc. Friedel et Ladenburg, en oxydant ce corps, ont en effet obtenu une petite quantité d'un acide qui présente le caractère de l'acide mésoxalique.

Pour le préparer, on verse goutte à goutte une dissolution bouillante d'acétate de plomb dans une solution d'alloxane : il se précipite un sel de plomb qu'on décompose par une quantité calculée d'acide sulfurique.

On ajoute à 1 litre d'eau à 80 degrés environ 5 grammes d'alloxanate de baryum sec, on fait bouillir pendant huit à dix minutes et on filtre; le mésoxalate de baryum cristallise par le refroidissement. Si l'ébullition est trop courte, il reste de l'alloxanate; si elle est trop prolongée, il se fait de l'oxalate de baryum. Les eaux mères retiennent encore de l'acide mésoxalique : on les acidule par l'acide acétique, on précipite par l'acétate de plomb et on décompose le sel par l'acide sulfurique. En évaporant jusqu'à consistance sirupeuse, de 35 à 40 degrés, le tout se prend en une masse cristalline sous la cloche sulfurique ou mieux dans le vide sec. Si on poussait plus loin l'évaporation, il y aurait décomposition partielle de l'acide (Deichsel).

Baeyer ajoute de l'iode à une solution aqueuse d'acide amidomalonique contenant un peu d'iodure de potassium, tant que la liqueur se décolore ; on précipite ensuite l'acide mésoxalique par l'acétate de baryum.

L'acide mésoxalique se dépose en aiguilles déliquescentes, parfois en prismes très nets, fondant à 115 degrés (D.), à 108 degrés (Böttinger), à 119 degrés en se décomposant (Fischer) ; un peu au-dessus de cette température il brunit et dégage des gaz; l'acide fondu ne se concrète plus que vers 55 degrés (D.). Il est extrêmement soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse, qui est très acide, se décompose déjà vers 80 degrés ; à l'ébullition, lorsqu'elle est concentrée, on obtient du gaz carbonique et de l'acide glyoxylique :

$$C^6H^4O^{12} = C^2O^4 + C^4H^4O^8.$$

Elle réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal.

L'amalgame de sodium le transforme en acide tartronique :

$$C^6H^4O^{12} + H^2 = H^2O^2 + C^6H^4O^{10}.$$

Il y a donc entre les acides malonique, tartronique et mésoxalique les mêmes relations qu'entre les acides succinique, malique et tartrique.

L'acide mésoxalique s'unit à l'hydroxylamine pour donner de l'acide nitrosomalonique, $C^6H^3(AzO^4)O^8$. Chauffé avec de l'urée à 100 degrés, il engendre de

l'allantoïne, $C^8H^6Az^4O^6$. Il se combine aux o-diamines pour former des *acides oxyquinoxaline-carboniques* (Kühling).

L'acide mésoxalique est bibasique et dialcoolique, à la manière de l'acide tartrique. Ses sels sont presque tous solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. En solution aqueuse, il donne avec le chlorure de baryum un précipité amorphe, qui devient rapidement grenu et cristallin; l'azotate ne forme un précipité qu'après neutralisation par l'ammoniaque; les sels mercureux le précipitent, mais non le sublimé corrosif; le précipité est floconneux avec les sels de plomb.

Le *sel d'ammonium*, $C^6H^2(AzH^4)^2O^{12}$, s'obtient directement en saturant l'acide par l'ammoniaque. Sous la cloche sulfurique, il se dépose en grands cristaux, grenus, ou en aiguilles solubles dans l'eau et notablement solubles dans l'alcool.

Deichsel a obtenu un sel anhydre, $C^6(AzH^4)^2O^{10}$, avec une solution alcoolique d'acide. Il est en cristaux grenus, solubles dans l'alcool, se colorant en rouge à l'air, comme leur solution, sans doute par suite de formation de murexide. C'est évidemment un mésoxalamate d'ammonium.

Le *sel de sodium*, $C^6H^2Na^2O^{12}$, se prépare avec l'acétate de soude et l'acide mésoxalique ; en ajoutant de l'alcool, il se dépose bientôt des lamelles cristallines, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de potassium*, qui se prépare comme le précédent, se sépare d'abord sous forme d'un liquide huileux, lequel se prend lentement en une masse cristalline.

Le *sel de calcium*, $C^6H^2Ca^2O^{12}$, est une poudre cristalline peu soluble dans l'eau, contenant de l'eau de cristallisation, qui se détache en partie vers 150-160 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^6H^2Ba^2O^{12} + Aq$, cristallise en prismes incolores, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante. Au-dessus de 100 degrés, il devient anhydre et jaunit vers 170 degrés. Il se dépose parfois en lamelles.

Le *sel de plomb*, $C^6H^2Pb^2O^{12}$, est à peu près insoluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, formé par double décomposition, est en beaux cristaux bleus.

Le *sel de cadmium* est en prismes microscopiques.

Le *sel d'argent*, $C^6H^2Ag^2O^{12}$, est un précipité amorphe, ordinairement jaune, prenant peu à peu un aspect cristallin. Il se décompose à chaud, avec dépôt d'argent métallique. Sa solution aqueuse, à l'ébullition, engendre de l'acide oxalique, du gaz carbonique et il reste de l'argent métallique :

$$C^6H^2Ag^2O^{12} = C^2O^4 + C^4H^2O^8 + Ag^2.$$

L'*éther mésoxalique*, $2C^4H^4(C^6H^4O^{12})$, préparé avec ce dernier sel et l'acide éthyliodhydrique, est un liquide huileux, dense, non distillable sans décomposition (D.); l'eau le saponifie rapidement, tandis que l'ammoniaque, en solution alcoolique, donne naissance à un amide cristallin, qui rougit à l'air.

BIBLIOGRAPHIE

BAEYER. — Transformation de l'acide amidomalonique en acide mésoxalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXI, 298.
DEICHSEL. — Recherches sur l'acide mésoxalique. *Soc. chim.*, III, 299.
ELBERT. — Acide phénylhydrazine-mésoxalique. *Soc. chim.*, XLV, 457.
FISCHER (E.). — Recherches sur la caféine : hypocaféine et acide mésoxalique. *Soc. chim.*, XXXVI, 630.
FRIEDEL et LADENBURG. — Produits d'oxydation de l'acétone. *Soc. chim.*, XIII, 99.
HENRY. — Sur le chlorure d'oxéthyloxalyle. *Soc. chim.*, XIX, 211.
KUHLING. — Action des o-diamines sur l'acide mésoxalique. *Soc. chim.* [3], VI, 991.
LIEBIG et WÖHLER. — Produits de décomposition des alloxanates : acide mésoxalique. *Ann. de chim. et de phys.*, LXVIII, 289 (1838).
MEYER (R.-E.). — Formation des acides acétoniques. *Soc. chim.*, XIX, 214.
OSSIKOVSKI. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide mésoxalique. *Soc. chim.*, XVIII, 159.
PETRIEW. — Acides oxymalonique et dioxymalonique. *Soc. chim.*, XXIX, 368.
WICHELHAUS. — Acides acétoniques. *Soc. chim.*, XII, 278.

II

ACIDES $C^8H^6O^{12}$.

ACIDES TARTRIQUES.

Équiv... $C^8H^6O^{12} = C^8H^4(H^2O^2)^2(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^4H^6O^6 = CO^2H.CH(OH).CH(OH).CO^2H$.

GÉNÉRALITÉS.

L'acide tartrique ordinaire a été découvert en 1769 par Scheele dans le *tartre des vins*, à l'aide d'un procédé qui est devenu le point de départ d'une méthode générale de préparation des acides organiques. En 1822, Kestner, de Thann, trouva l'*acide racémique*, et, six ans après, Berzelius démontra que ce corps était isomérique avec l'acide de Scheele. Dans une série de mémoires commencés en 1848, Pasteur observa que l'acide racémique, dénué de pouvoir rotatoire, était une combinaison d'acide droit ou ordinaire et d'un nouvel acide tartrique déviant de la même quantité, mais en sens inverse, le plan de polarisation de la lumière polarisée; que ces deux corps, en se combinant, reproduisaient leur générateur; en chauffant le tartrate de cinchonine, il découvrit un quatrième isomère, l'acide *tartrique inactif*, non dédoublable directement en acides droit et gauche.

Ces quatre acides tartriques sont très rapprochés au point de vue de leurs propriétés chimiques. Voici leurs réactions communes et fondamentales.

Ils sont tous cristallisables, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Ils fondent entre 135 et 200 degrés; à une température supérieure à leur point de fusion, ils perdent de l'eau et de l'acide carbonique, pour se convertir en deux dérivés pyrogénés, les acides pyrotartrique et pyruvique,

accompagnés d'un liquide huileux, principalement formé d'acétone dipyrotartrique (Bourgoin).

Les agents oxydants, comme l'acide nitrique, le permanganate en solution alcaline, les transforment en acide tartronique (Dessaignes), puis en acide oxalique. Avec la potasse en fusion, il se fait à la fois de l'acide acétique et de l'acide oxalique (Gay-Lussac). Une oxydation plus profonde, avec l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse ou le bichromate de potassium, donne surtout du gaz carbonique et de l'acide formique. En solution alcaline, les sels d'argent sont réduits, propriété qu'on utilise pour l'argenture des glaces.

Les agents réducteurs, comme l'acide iodhydrique à 120 degrés, enlèvent de l'oxygène pour donner d'abord de l'acide malique (Dessaignes), puis de l'acide succinique (Schmitt). Inversement, on peut passer de l'acide succinique à l'acide malique et à l'acide tartrique par l'intermédiaire des dérivés bromés (Kékulé). Une réduction plus profonde, obtenue avec l'acide iodhydrique en excès, vers 280 degrés, fournit de l'acide butyrique, et, finalement, de l'iodure de butylène (Berthelot).

Les acides tartriques, à la fois acides bibasiques et alcools diatomiques, s'unissent non seulement aux bases, mais encore aux acides pour engendrer des dérivés éthérés. Ainsi, avec les chlorures acides, on obtient des acides-éthers, provenant de la substitution de l'acide du chlorure aux éléments de l'eau. L'acide dinitrotartrique, par exemple, s'obtient directement au moyen de l'acide libre et de l'acide nitrique fumant (Dessaignes).

Dans les synthèses de l'acide tartrique, c'est l'acide inactif qui est le produit dominant. On arrive à ce résultat de plusieurs manières :

1° En oxydant l'acide succinique par l'intermédiaire du dérivé dibromé (Perkin et Duppa) :

$$C^8H^4Br^2O^8 + 2\,AgHO^2 = 2\,AgBr + C^8H^6O^{12};$$

2° Au moyen du glyoxal, transformé au préalable en dérivé dicyanhydrique :

$$C^4H^2O^4 + 2\,C^2AzH + 2\,H^2O^2 = C^8H^8Az^2O^8;$$
$$C^8H^8Az^2O^8 + 2\,H^2O^2 = 2\,AzH^3 + C^8H^6O^{12};$$

3° Lorsqu'on chauffe l'acide désoxalique, $C^{10}H^6O^{16}$, par perte d'une molécule d'acide carbonique (Löwig) :

$$C^{10}H^6O^{16} = C^2O^4 + C^8H^6O^{12};$$

4° Dans l'oxydation de l'acide fumarique au moyen du permanganate de potassium (Anschütz et Kékulé) :

$$C^8H^4O^8 + O^2 + H^2O^2 = C^8H^6O^{12};$$

5° En fixant une molécule d'oxygène sur l'acide malique, par l'intermédiaire du dérivé monobromé (Kékulé) :

$$C^8H^5BrO^{10} + AgHO^2 = AgBr + C^8H^6O^{12};$$

6° Lorsqu'on réduit l'acide glyoxylique, $C^4H^2O^6$, par la poudre de zinc, en présence de l'acide acétique étendu de son poids d'eau, synthèse qui donne naissance à de l'acide racémique (Genvresse) :

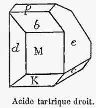
$$2C^4H^2O^6 + H^2 = C^8H^6O^{12}.$$

Contrairement aux assertions de Pasteur, on peut faire dans les laboratoires la synthèse de composés organiques doués de pouvoir rotatoire (Jungfleisch). A cet effet, dans le cas actuel, on prend pour point de départ l'éthylène, qu'on transforme successivement en dibromure, puis en dicyanure; ce dernier, à la saponification, fournit de l'acide succinique (Maxwel Simpson); l'acide succinique dibromé conduit à l'acide tartrique inactif (Kékulé), qu'on transforme en acide racémique en le chauffant avec de l'eau à 175 degrés, puis l'acide racémique est dédoublé en acides droit et gauche par le procédé de Pasteur. L'éthylène pouvant être obtenu avec l'acétylène, et ce dernier carbure résultant de l'union directe du carbone avec l'hydrogène libre (Berthelot), il en résulte que les acides tartriques peuvent être préparés par synthèse totale, en partant des éléments. Il est également prouvé que les corps doués de pouvoir rotatoire peuvent être formés en dehors de tout organisme, indépendamment de tout phénomène physiologique (Jungfleisch).

On obtient l'acide tartrique par analyse en oxydant au moyen de l'acide nitrique des matières sucrées et divers hydrates de carbone, comme le sucre de canne, le sucre de lait, la gomme, la glucose, l'amidon, qui donnent de l'acide tartrique droit; la glycérine et l'acide lactique en donnent également dans ces conditions d'oxydation.

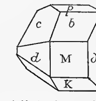
En résumé, il existe quatre acides tartriques isomériques, doués de propriétés chimiques et physiques très rapprochées, mais distincts par leurs formes cristallines et leur action sur la lumière polarisée :

1° L'*acide de Scheele, acide tartrique droit* ou *ordinaire*, dont la solution dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée, et dont les sels cristallisent sous des formes hémiédriques ;



Acide tartrique droit.

Fig. 374.



Acide tartrique gauche.

Fig. 375.

2° L'*acide tartrique de Pasteur*, qui dévie à gauche, de la même quantité que le précédent, et dont les sels sont hémièdres également en sens contraire; autrement dit, les deux acides et leurs sels, pris deux à deux, sont symétriques, en cristaux non superposables, comme un objet et son image vue dans un miroir;

3° L'*acide de Kestner*, *acide racémique* ou *paratartrique*, qui est inactif par compensation et dédoublable en acides tartriques droit et gauche. Il produit des sels qui diffèrent des précédents par leur forme, leur solubilité, leur eau de cristallisation, etc.;

4° L'*acide tartrique inactif*, dépourvu de pouvoir rotatoire, *inactif par nature*, non dédoublable en acides actifs, mais transformable en ses congénères sous l'influence de l'eau et de la chaleur.

En effet, les diverses variétés de l'acide tartrique se changent les unes dans les autres lorsqu'on les chauffe avec de l'eau, qui retarde leur décomposition pyrogénée; l'acide droit et l'acide lévogyre disparaissent d'abord entièrement, et se transforment en donnant naissance aux deux acides optiquement inactifs; il s'établit entre ces deux derniers un équilibre variable, en rapport avec les conditions de l'expérience, le racémique étant d'autant plus abondant que la température est plus élevée, du moins dans certaines limites (Jungfleisch).

I

ACIDE TARTRIQUE DROIT OU ORDINAIRE.

Équiv... $C^8H^6O^{12}$.
Atom... $C^4H^6O^6$.

ÉTAT NATUREL. — FORMATION.

L'acide de Scheele est très répandu dans le règne végétal, associé ou non à d'autres acides végétaux, comme les acides malique et citrique; parfois on le rencontre à l'état libre, le plus souvent à l'état de sel acide, combiné à la potasse ou à la chaux. Il existe sous ces divers états dans le suc de la vigne au printemps, dans les Tamarins, les Pélargoniums; les bois du sorbier des Oiseaux, du *Rhus*, du *Vitis sylvestris*, du *Mahonia;* dans les feuilles du *Chelidonium majus*, de l'*Agavé;* dans les graines des *Evonimus;* dans les bois des *Quassia;* dans les racines de garance, de topinambour, des *Nymphæa;* dans les mûres et la plupart des fruits acides; dans l'orseille, les cornichons, le poivre noir, les pommes de terre, la mousse d'Islande, le pissenlit, la scille, la camomille, les ananas, le *Papaver somniferum*, la betterave, etc., etc.

Il prend naissance dans une foule de réactions chimiques, soit seul, soit accompagné de ses isomères : dans l'oxydation par l'acide nitrique de plusieurs matières sucrées, de la gomme, de l'acide saccharique, de la sorbine, de l'amidon, des glucoses; mais on le rencontre surtout dans la lie des vins à l'état de crème de tartre, et c'est cette matière première qui sert à le préparer. Lorsque la fermentation alcoolique des vins est terminée, la solubilité de ce sel ayant diminué, par suite de la présence de l'alcool, le tartre se pré-

cipite en partie, entraînant un peu de tartrate de chaux et une partie de la matière colorante; ce précipité, constituant le *tartre brut*, augmente lentement avec le temps, sous l'influence d'un abaissement de température.

PRÉPARATION.

On traite la crème de tartre purifiée par dix à douze fois son poids d'eau bouillante, on ajoute de la craie, tant qu'il y a effervescence, de manière à précipiter la moitié de l'acide tartrique à l'état de sel calcique:

$$2C^8H^5KO^{12} + C^2Ca^2O^6 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^8H^4Ca^2O^{12} + C^8H^4K^2O^{12}.$$

La liqueur filtrée, qui renferme l'autre moitié à l'état de tartrate neutre de potassium, est traitée par un sel de chaux soluble, le chlorure de calcium, par exemple:

$$C^8H^4K^2O^{12} + 2CaCl = 2KCl + C^8H^4Ca^2O^{12}.$$

On réunit les deux précipités de tartrate de chaux, on les lave à l'eau et on les traite par de l'acide sulfurique étendu de deux ou trois fois son poids d'eau :

$$C^8H^4Ca^2O^{12} + S^2H^2O^8 = S^2Ca^2O^8 + C^8H^6O^{12}.$$

On évapore la liqueur filtrée et on la fait cristalliser dans un endroit chaud. Pour avoir de beaux cristaux, il est nécessaire d'employer un léger excès d'acide sulfurique; on achève la purification par deux ou trois cristallisations dans l'eau, afin d'éliminer complètement un peu d'acide sulfurique et de sulfate de calcium.

Dans l'industrie, on utilise directement le tartre brut, ou même les lies de vin desséchées; à cet effet, on traite directement ces produits par l'acide chlorhydrique dilué : les matières colorantes et autres substances restent indissoutes; tandis que la liqueur filtrée contient l'acide tartrique, accompagné de chlorure de potassium et de calcium; on sature par un lait de chaux ou par le carbonate de chaux pour précipiter tout l'acide à l'état de tartrate de chaux, qu'on décompose par l'acide sulfurique (Kestner). Afin d'éviter toute altération, il est utile de faire la concentration à basse température, par exemple dans des appareils en plomb très résistants dans lesquels on fait le vide (Mulaton).

PROPRIÉTÉS.

L'acide tartrique ordinaire cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, hémièdres et transparents; sa saveur, qui est franchement acide, n'est pas désagréable; sa densité est de 1,764 (Schiff). Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine dans l'éther.

De tous les acides organiques cristallisables, l'acide tartrique est l'un des

plus solubles dans l'eau, et cette solubilité est exactement la même pour l'acide tartrique gauche. 100 parties d'eau dissolvent les quantités suivantes (Leidié) :

A zéro.....	115,04	A 35°.....	165,20	A 70°.....	243,66
5°.....	120,00	40°.....	176,00	75°.....	258,05
10°.....	125,72	45°.....	185,06	80°.....	273,33
15°.....	132,20	50°.....	195,00	85°.....	289,50
20°.....	139,44	55°.....	205,83	90°.....	306,56
25°.....	147,44	60°.....	217,55	95°.....	324,51
30°.....	156,20	65°.....	230,16	100°.....	343,35

En mettant la courbe de solubilité en équation, elle se compose de 2 parties répondant à une forme de fonction parabolique :

$$y = a + bx + cx^2,$$

les paramètres a, b, c ayant des valeurs différentes.

De zéro à 40 degrés inclusivement, les résultats expérimentaux sont compris dans la formule suivante :

$$y = 115{,}04 + 0{,}9176\,x + 0{,}01511\,x^2,$$

ou encore :

$$y = 1511(x^2 + 60{,}728\,x + 7613{,}5),$$

dans laquelle y représente la quantité dissoute et x la température (Leidié).

Au-dessus de 45 degrés, la courbe s'abaisse et la solubilité est représentée par la formule suivante :

$$y = 135{,}5 + 0{,}30259\,x + 0{,}017749\,x^2 = 130{,}84,$$
$$y = 0{,}017749(196 + 60{,}728 \times 14 + 7613{,}5) = 130{,}84.$$

Schiff, Gerlach, Muisch ont déterminé les densités des dissolutions aqueuses contenant pour 100 parties les quantités suivantes d'acide tartrique :

Schiff.	— Acide...	3,7	7,3	11	14,7		22	33
(15°)	Densité.	1,0167	1,0337	1,0511	1,069		1,1062	1,1654
Gerlach.	— Acide...	10	20	30	40		50	57,9
	Densité.	1,0469	1,0969	1,1505	1,2079		1,2696	1,322
Muisch.	— Acide...	1	2,5	5	10	20	40	57,75
(16°)	Densité.	1,0044	1,0114	1,023	1,047	1,097	1,209	1,325

Les quantités dissoutes par 100 parties en poids d'éther, d'alcool à 90 degrés et d'alcool absolu, à la température de 15 degrés sont les suivantes :

Éther pur : 0,400. — Alcool absolu : 25,604. — Alcool à 90° : 41,135 (Bourgoin).

La solution tartrique dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée, et ce pouvoir change considérablement avec la concentration; en outre, elle se modifie suivant des lois différentes pour les diverses parties du

spectre (Biot). Landolt a donné la formule empirique suivante pour la raie D, quelle que soit la dilution :

$$[\alpha]_D = +15°,06 - 0,131 \times c,$$

c représentant le nombre de grammes d'acide tartrique contenus dans 100 centimètres cubes de la liqueur aqueuse.

La présence, dans une solution aqueuse d'acétone, d'alcools, d'acides minéraux ou organiques, diminue le pouvoir rotatoire. Avec les alcools supérieurs, par exemple l'alcool octylique, la rotation change de signe dès que la solution aqueuse en contient plus de 5 pour 100; avec les acides acétiques chlorés, la diminution du pouvoir rotatoire croît avec le degré de chloruration; au contraire, les dérivés azotés, comme le glycocolle et l'alanine, l'urée, l'aniline et la pyridine, augmentent légèrement la rotation à droite. En présence de la benzine et de ses homologues, le pouvoir rotatoire passe à gauche, les dérivés chlorés et bromés agissent plus énergiquement que les carbures eux-mêmes. Toutes les substances qui donnent des sels avec l'acide tartrique augmentent la rotation; les autres substances la diminuent, peuvent la faire tomber à zéro et même la faire passer à gauche (Przibram).

Une solution aqueuse et concentrée d'acide tartrique libre s'électrolyse aisément et fournit, dès le début, au pôle positif, de l'acide carbonique, accompagné d'un peu d'oxyde de carbone et d'oxygène; en outre, le compartiment positif renferme beaucoup d'acide acétique. La réaction fondamentale du courant est la suivante :

$$C^8H^6O^{12} = \underbrace{H^2}_{\text{Pôle N.}} + \underbrace{(C^8H^4O^{10} + O^2)}_{\text{Pôle P.}}.$$

Au pôle positif, une partie des éléments de l'acide anhydre se combine à l'eau pour reproduire le générateur :

$$C^8H^4O^{10} + H^2O^2 = C^8H^6O^{12}.$$

L'autre portion est oxydée par l'oxygène naissant avec formation de produits secondaires, comme l'acide acétique et l'acide carbonique :

$$C^8H^4O^{10} + O^2 = 2C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

Les tartrates alcalins se comportent exactement de la même manière :

$$C^8H^4M^2O^{12} = M^2 + (C^8H^4O^{10} + O^2).$$

Avec le tartrate neutre de potassium, il se précipite de la crème de tartre au fond du compartiment positif, par suite de la régénération d'une partie de l'acide tartrique au contact de l'eau. Avec une dissolution alcaline très concentrée, on obtient au pôle positif, outre le gaz carbonique, l'oxyde de carbone et l'oxygène, une petite quantité d'hydrure d'éthylène, C^4H^6, due à l'électrolyse de l'acétate

alcalin formé simultanément (Bourgoin). Tous ces faits électrolytiques sont en parfait accord avec les relations qui existent entre les acides succinique, malique et tartrique, qui donnent respectivement au pôle positif de l'éthylène, de l'aldéhyde et de l'acide acétique (B.).

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide tartrique fond à 135 degrés (Schiff); il se transforme en un acide isomérique, l'*acide métatartrique;* puis, par perte d'eau, en *acide tartralique :*

$$C^{16}H^{10}O^{22} = C^{8}H^{4}O^{10}(C^{8}H^{6}O^{12}).$$

A une température plus élevée, il perd encore de l'eau, et se change en une matière spongieuse, boursouflée, d'abord soluble, mais devenant peu à peu insoluble et constituant l'acide tartrique anhydre, $C^{8}H^{4}O^{10}$ (Fremy).

A une température plus élevée encore, il y a perte d'acide carbonique et formation de deux acides pyrogénés, l'acide pyruvique de Berzelius :

$$C^{8}H^{4}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{6}H^{4}O^{6},$$

et l'acide pyrotartrique, $C^{10}H^{8}O^{8}$, de Guyton de Morveau :

$$2\,C^{6}H^{4}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{10}H^{8}O^{8}.$$

Leur formation est accompagnée par la destruction plus profonde d'une partie de l'acide, avec production d'acétone dipyrotartrique, $C^{18}H^{12}O^{4}$, de produits encore plus condensés, avec dépôt de charbon :

$$2\,C^{10}H^{8}O^{8} = 2\,C^{2}O^{4} + 2\,H^{2}O^{2} + C^{16}H^{12}O^{4}.$$

Le dipyrotartracétone est un liquide à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme, passant à la distillation vers 230 degrés (Bourgoin).

Lorsqu'on chauffe graduellement l'acide tartrique ou ses sels, il se développe une odeur de caramel qui est caractéristique. Distillé avec la chaux sodée, il fournit de l'hydrogène, de l'acétone et un peu de benzine (Freydl). Chauffé avec de la glycérine, vers 140 degrés, tant qu'il dégage de la vapeur d'eau, puis décanté et soumis à la distillation, il donne d'abord un dépôt d'acroléine vers 180 degrés; puis, vers 20 degrés, un liquide huileux, qui laisse déposer des cristaux de glycide pyruvique, $C^{22}H^{8}O^{8}$, que l'eau et le carbonate de calcium dédoublent en glycérine et en pyruvate calcique; vers 260 degrés, il passe des produits huileux à odeur très pénétrante. Pendant toute l'opération, il se fait un vif dégagement de gaz carbonique. Les eaux mères du glycide sont formées d'eau, d'acroléine, de glycérine et d'acide pyruvique (Jowanowitsch).

Mélangé avec de l'éponge de platine et chauffé dans un courant d'oxygène, l'acide tartrique commence à donner, vers 160 degrés, de l'eau et du gaz carbonique, et la combustion est complète au-dessous de 250 degrés (Millon et Reiset). Le permanganate de potassium n'attaque pas à froid la solution

aqueuse; mais, vers 60 degrés, la décoloration est rapide, il se dégage du gaz carbonique et la solution renferme de l'acide formique :

$$C^8H^6O^{12} + 3O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2 + 2C^2H^2O^4.$$

Si, à la fin de l'expérience, on rend le milieu alcalin, l'acide formique est complètement brûlé (Péan de Saint-Gilles) :

$$C^2H^2O^4 + O^2 = H^2O^2 + C^2O^4.$$

En présence d'un acide minéral, la quantité de permanganate détruite est double de celle qu'exige l'acide tartrique seul; dans ce dernier cas, il se précipite du tartrate de manganèse (Fleischer).

Avec le peroxyde de manganèse, au bain-marie, la solution tartrique donne également de l'acide carbonique et de l'acide formique, avec production d'un mélange de tartrate et de formiate de manganèse; mais, en présence de l'acide sulfurique, l'oxydation est complète (Döbereiner).

Un mélange à parties égales d'acide tartrique et de dichromate de potassium, en présence d'un peu d'eau, s'échauffe jusqu'à l'ébullition en dégageant beaucoup de gaz, et en laissant un liquide brun verdâtre, qui contient de l'acide formique (Winckler). Enfin, lorsqu'on broie 5 parties d'acide tartrique avec 16 parties d'oxyde puce de plomb, la masse s'échauffe jusqu'à l'incandescence en dégageant les mêmes acides (Walcker); en présence de l'eau, il faut chauffer pour produire la réaction (Persoz).

Avec l'acide azotique faible, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu, à l'ébullition, il y a production d'acide racémique et d'acide tartrique inactif, mais on arrive au même résultat avec de l'eau pure (Dessaignes). Si l'acide nitrique est concentré, il se produit de l'acide acétique, de l'acide oxalique et peut-être de l'acide saccharique (Hermbstaedt). L'acide nitrique fumant engendre de l'acide nitrotartrique, $C^8H^4(AzO^4)^2O^{12}$ (Dessaignes). Avec des solutions bouillantes d'acide iodique ou periodique, l'iode est mis en liberté et on n'obtient guère que de l'acide carbonique (Millon).

Dissous dans une grande quantité d'acide sulfurique concentré, ou mieux d'acide fumant, il se dégage à chaud un mélange gazeux formé de quatre volumes d'oxyde de carbone et d'un seul volume de gaz sulfureux, sans trace d'acide carbonique :

$$C^8H^6O^{12} + S^2H^2O^8 = 4H^2O^2 + 4C^2O^2 + S^2O^4.$$

Il reste en dissolution un composé qui renferme des éléments de l'acide sulfurique (Dumas et Piria).

Le chlore attaque à peine une solution aqueuse d'acide tartrique (Liebig); le brome enlève au tartrate neutre de potassium la moitié du métal à l'état de bromure, avec formation de crème de tartre (Cahours).

Lorsqu'on chauffe doucement l'acide tartrique avec 5 parties de perchlorure de phosphore, on obtient du gaz chlorhydrique, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure chloromaléique (Perkin et Duppa); d'après Kander, ce dernier

corps, $C^8HClO^4Cl^2$, serait le chlorure monochlorofumarique, car l'alcool méthylique, au réfrigérant ascendant, le transforme en monochlorofumate de méthyle, $2C^2H^2(C^8H^3ClO^8)$, corps bouillant à 223-225 degrés.

Une solution d'acide tartrique se conserve assez bien, mais elle finit par s'altérer sous l'influence des moisissures; les solutions étendues réduisent avec le temps la liqueur cupro-potassique (Krause et Staedeler) et renferment de l'acide acétique. On la conserve sans altération lorsqu'on l'additionne d'une petite quantité d'acide salicylique (Wittstein).

Suivant König, lorsqu'on abandonne, à la température ordinaire, une solution au centième d'acide tartrique, additionnée de petites quantités de sels nutritifs, elle ne tarde pas à se troubler fortement, par suite du développement d'une bactérie, qui offre une grande ressemblance avec le *Bacterium termo;* au bout de six à sept semaines, la destruction de l'acide est complète: il se forme du gaz carbonique et de l'acide succinique, accompagnés de quantités variables d'acides formique et acétique, sans mélange d'acides gras plus élevés.

Les produits de la fermentation du tartrate de chaux sont différents: indépendamment des acides carbonique, formique et acétique, on trouve dans la liqueur les acides propionique et butyrique, l'acide succinique faisant complètement défaut (K.). D'après Pasteur, la fermentation du sel calcique est produite par un infusoire, voisin du ferment butyrique, possédant la singulière propriété de détruire plus rapidement l'acide droit que l'acide gauche; et certains champignons, comme le *Penicillium glaucum*, présentent le même phénomène avec le tartrate d'ammonium, ce qui permet de préparer l'acide gauche avec l'acide racémique.

La solution tartrique donne, avec les sels de potassium en solution concentrée, un précipité blanc, cristallin, caractéristique, de crème de tartre; elle précipite l'eau de chaux, mais le précipité se redissout dans un excès d'acide. Elle ne précipite pas les chlorures de calcium et de baryum, tandis que les tartrates neutres sont précipités par les réactifs, le précipité étant soluble dans les lessives alcalines; elle précipite également par l'acétate de plomb.

L'acide tartrique empêche la précipitation de l'alumine, de l'oxyde ferrique et de l'oxyde cuivrique par la potasse, même à l'ébullition; il n'entrave nullement la précipitation des métaux par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammonium.

Lorsqu'on projette un peu d'acide tartrique dans une solution sulfurique à 66 degrés Baumé, contenant 1 pour 100 de résorcine, il se développe vers 125 degrés une coloration rouge violacé caractéristique, car le réactif n'a aucune action sur les acides succinique, malique, citrique et benzoïque; cette réaction, qui est très sensible, réussit également avec les combinaisons minérales de l'acide tartrique ou en présence de produits minéraux, la seule précaution à prendre étant de s'assurer de l'absence des nitrates et des nitrites, qui donnent avec la résorcine une coloration bleue intense. D'autres phénols, tels que la phloroglucine et le pyrogallol, en solution sulfurique, engendrent également des réactions colorées: le premier développe une coloration rouge, le second une belle couleur violette, mais l'emploi de la résorcine est préférable pour déceler dans un mélange des traces d'acide tartrique (Mohler).

L'acide tartrique est employé dans l'industrie pour la teinture et les impressions; dans les laboratoires, on s'en sert comme réactif; en médecine, il est employé comme un médicament, soit seul pour confectionner les boissons gazeuses, soit combiné avec les bases à l'état d'émétique, de sel de Seignette, de tartrate ferrico-potassique, etc.

TARTRATES.

L'acide tartrique est bibasique et dialcoolique. Comme tel, il donne naissance à des sels acides, à des sels neutres et à des sels doubles; il échange les éléments de l'eau contre ceux des acides pour engendrer des éthers, ceux-ci dérivant de l'acide libre, comme l'acide éthyltartrique, ou de ses sels, comme les émétiques; dans certains cas, on obtient des dérivés métalliques tétrabasiques, ayant pour formule :

$$C^8M^2(MHO^2)^2(O^4)(O^4),$$

comme le tartrate basique de plomb, $C^8H^2Pb^4O^{12}$.

C'est un acide énergique, à la manière des acides minéraux. Sa chaleur de neutralisation par la potasse (deux molécules) est de $27^{Cal},1$ (Andrews), de $26^{Cal},8$ (Favre et Silbermann), de 26 calories (Berthelot). La chaleur de neutralisation par la soude (deux molécules) est de 26 calories (A.), de $27^{Cal},2$ (F. et S.), de $25^{Cal},9$ (B.); en outre la première molécule dégage $+ 12^{Cal},9$ et par conséquent la même quantité que la seconde (B.).

D'après Thomsen, la première molécule de soude dégage exactement $12^{Cal},4$, et la seconde $12^{Cal},9$, en tout $25^{Cal},3$; en outre, la réaction ne s'arrête pas à cette saturation : comme les sels neutres des acides-alcools en général, le tartrate neutre de sodium dégage avec trois molécules de soude, $0^{Cal},5$ (T.), $0^{Cal},3$ seulement, d'après Berthelot. La saturation de l'acide tartrique par une molécule d'hydrate de calcium dégage $33^{Cal},8$ (B.).

L'acide tartrique décompose les carbonates en solution aqueuse, mais non en solution alcoolique; dans le premier cas, il déplace presque complètement l'acide acétique des acétates, et seulement la moitié de l'acide oxalique de l'oxalate sodique ; par contre, l'acide sulfurique le chasse complètement de ses sels dissous dans l'eau (B.).

Le nombre des tartrates qui ont été étudiés est considérable. Plusieurs sont solubles dans l'eau et cristallisables, parfois remarquables par la beauté de leurs cristaux; la plupart des sels insolubles se dissolvent dans l'acide tartrique, propriété qu'on retrouve avec les acides azotique et chlorhydrique; à part ceux d'argent et de mercure, ils sont également solubles dans un excès de potasse ou de soude, ou même d'ammoniaque. Comme leur générateur, ils dévient à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée, propriété qui est en rapport avec l'hémiédrie des cristaux.

On prépare les tartrates en saturant l'acide libre par les bases ou par les carbonates; ceux qui sont insolubles s'obtiennent par double décomposition entre un tartrate alcalin et un sel métallique. Leur composition a été établie

par les travaux d'un grand nombre de chimistes : Berzelius, Dumas et Piria, Dulk, Werther, Marignac, Schiff, Buignet, etc. Leurs formes cristallisées ont été déterminées par Haberle, Brooke, Neumann, Soret, Hankel, Kopp, de la Provostaye, Marignac, Rammelsberg ; et leurs poids spécifiques par H. Schiff et par Buignet.

Le *tartrate acide d'ammonium*, $C^8H^5(AzH^4)O^{12}$, est en cristaux clinorhombiques, souvent hémièdres, solubles dans 45,6 parties d'eau à 15 degrés Pasteur); sa densité est de 1,68 ; d'après Landolt, son pouvoir rotatoire a pour valeur :

$$[\alpha]_D = +25°,65.$$

On rend hémièdres tous les cristaux en faisant cristalliser le sel en présence du tartrate acide de sodium.

Le *tartrate neutre*, $C^8H^4(AzH^4)^2O^{12}$, est en beaux cristaux appartenant au type clinorhombique ; sa densité est de 1,566 (Schiff), de 1,523 (Buignet); pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = +34°,26.$$

D'après Pasteur, il est dimorphe : les solutés saturés le laissent déposer dans sa forme ordinaire ; mais, s'ils contiennent une petite quantité de malate actif ou inactif, il se dépose des cristaux orthorhombiques.

Il est très soluble dans l'eau, s'effleurit à l'air en perdant de l'ammoniaque, et prend avec le temps une réaction alcaline lorsqu'on l'expose à la lumière.

Le *tartrate neutre de potassium*, $C^8H^4K^2O^{12} + Aq$, est le *tartre tartarisé* ou *tartre soluble* des alchimistes ; il se dépose en cristaux pulvérulents, rarement bien formés, appartenant au système clinorhombique, d'après Marignac ; au type orthorhombique, d'après Rammelsberg ; il ne perd son équivalent d'eau qu'à 180 degrés. Sa densité est de 1,97 (S.), de 1,965 (B.). Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = +28°,48.$$

Il est très soluble dans l'eau et absorbe en se dissolvant — 5^{Cal},56, le sel anhydre n'absorbant que — 3^{Cal},56 (Berthelot). 1 partie de sel se dissout à 2 degrés dans 0,75 partie d'eau, à 14 degrés dans 0,66, à 23 degrés dans 0,63, à 46 degrés dans 0,47 (Osann). Il est peu soluble dans l'alcool, car 1 partie exige 240 parties d'alcool bouillant pour se dissoudre (Wenzel). Le poids spécifique de sa solution varie avec la quantité de sel dans les proportions suivantes, à la température de 19°,5 (Kremers) :

Sel dans 100 parties de solution.....	5	15	25	35	45	55	65
Poids spécifique....................	1,032	1,097	1,17	1,249	1,335	1,426	1,533

L'alcool le précipite de sa solution aqueuse sous forme d'un liquide huileux, qui ne cristallise pas, même après un lavage à l'alcool. Il est hydrométrique et tombe en déliquescence dans un air humide. Sa solution aqueuse précipite de la crème de tartre avec la plupart des acides, et le même précipité prend naissance sous l'influence du brome, sans que l'acide tartrique soit autrement attaqué (Cahours).

Le *tartrate acide de potassium*, $C^8H^5KO^{12}$, est la *crème de tartre* des anciens chimistes. C'est lui qui constitue la majeure partie du tartre brut ou tartre cru, qui se dépose dans les vins après la fermentation. Il se forme toutes les fois qu'on ajoute de l'acide tartrique en excès dans la dissolution d'un sel de potassium, à l'exception du perchlorate, qui est encore moins soluble que lui (Serullas), et du bisulfate de potassium (Jacquelain) ; mais, dans ce cas, le précipité se produit lorsqu'on ajoute de l'alcool : en présence de ce dernier, l'acide tartrique décompose complètement le chlorure de potassium en mettant l'acide chlorhydrique en liberté (Bussy et Buignet).

La crème de tartre pure est en cristaux durs, opaques, transparents, à saveur acidule, appartenant au système orthorhombique. D'après Pasteur, c'est le tétraèdre droit qui domine, le tétraèdre opposé ne se trouvant très développé que dans les tartratres gauches. La densité est de 1,943 (Schabus), de 1,956 (Buignet), 1,973 (Schiff). Le pouvoir rotatoire, d'après Landolt, a pour valeur :

$$[\alpha]_D = +22°,61,$$

et l'équivalent de réfraction est de 57,6 (Gladstone).

Les cristaux sont inaltérables à l'air sec ; dans un air chargé d'humidité, ils attirent une petite quantité d'eau. Ils sont fort peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante et en présence des acides concentrés, tandis que l'alcool diminue leur solubilité. D'après Alluard, 100 parties d'eau dissolvent :

A zéro.....	0,32	40°.....	1,31	80°.....	4,50
10°.....	0,40	50°.....	1,81	90°.....	4,70
20°.....	0,57	60°.....	2,40	100°.....	6,90
30°.....	0,90	70°.....	3,20		

Ces valeurs coïncident sensiblement avec celles qui ont été obtenues par Wentzel, Vogel, Brandes, Osann, et plus récemment par Kissel. Celles qui ont été trouvées par Chancel sont un peu plus faibles :

A zéro	5°	10°	20°	25°	30°	35°	40°
0,244	0,30	0,37	0,553	0,67	0,805	0,96	1,13

D'après Blarez, à la température t, la quantité de crème de tartre, dissoute dans 100 grammes d'eau, peut être représentée par la formule suivante :

$$Qt = 0,351 + 0,00151\,t + 0,00055\,t^2;$$

ou, plus simplement :

$$Qt = 0,369 + 0,000569\,t^2.$$

La solubilité dans l'alcool faible a été déterminée par Chancel et Kissel. 100 parties d'alcool à 10,5 pour 100 dissolvent (Chancel) :

A zéro.....	0,141	15°.....	0,253	30°.....	0,46
5°.....	0,175	20°.....	0,305	35°.....	0,57
10°.....	0,212	25°.....	0,372	40°.....	0,70

D'après Kissel, à la température de 12 degrés, 100 parties d'alcool faible dissolvent :

Alcool à	6 pour 100...........	0,3139
—	8 pour 100...........	0,2778
—	9 pour 100...........	0,2643
—	10 pour 100...........	0,2487
—	12 pour 100...........	0,2267

La crème de tartre est complètement insoluble, à la température ordinaire dans le mélange suivant :

Alcool......................	100
Eau.........................	900
Sulfate de potassium.........	4
Acide tartrique..............	2

En remplaçant en totalité ou en partie le sulfate neutre par le sulfate acide de potassium, la crème de tartre entre en dissolution (Blarez).

Une solution de bitartrate rougit le papier de tournesol ; elle dissout un grand nombre d'oxydes métalliques pour former des tartrates doubles ; elle enlève la moitié de la potasse au chromate neutre, ce qui donne du tartrate neutre et du dichromate de potassium (Schiff). Traitée par la craie, elle se convertit en sel neutre ; chauffée à l'ébullition avec de la chaux et de l'eau, elle cède à la chaux la totalité de son acide tartrique (Osann).

Soumis à la calcination, le bitartrate de potassium répand une fumée piquante, ayant l'odeur du pain grillé, et il reste comme résidu du carbonate de potassium et du charbon : c'est le *sel fixe du tartre* ou *alcali de tartre* des alchimistes. Ils calcinaient aussi le tartre avec du salpêtre pour obtenir, suivant les proportions du mélange, tantôt un résidu noir (*flux noir*), tantôt un résidu blanc (*flux blanc*), qu'on employait comme fondant en métallurgie.

La crème de tartre sert en teinture et en impression ; mêlée avec de la craie et de l'alun, elle sert pour le nettoyage de l'argenterie. On l'emploie pour confectionner des poudres dentifrices, plus rarement en médecine comme léger purgatif. C'est à sa présence qu'on attribue l'effet laxatif de la casse, des tamarins et des fruits acidules ; mais on lui préfère le tartrate borrico-potassique, qui est beaucoup plus soluble.

Le *tartrate double d'ammonium et de potassium*, $C^8H^4K(AzH^4)O^{12} + Aq$, se dépose en cristaux orthorhombiques, isomorphes avec ceux du tartrate neutre de potassium (de la Provostaye) ; sa densité est de 1,7 (Schiff) ; son pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = +31°,11.$$

Sa saveur est fraîche et piquante ; il est très soluble dans l'eau. A l'air, il devient promptement opaque, en perdant de l'ammoniaque ; vers 140 degrés, il perd toute cette dernière et il reste de la crème de tartre (Lassone, Dumas et Piria).

Le *tartrate acide de sodium*, $C^8H^5NaO^{12} + H^2O^2$, se dépose dans une solution

concentrée en prismes orthorhombiques, transparents, généralement mal formés, perdant un peu, au-dessus de 100 degrés, de leur eau de cristallisation (D. et P.); sa saveur est acide, non désagréable. Il se dissout dans 12 parties d'eau froide (Vogel), il est insoluble dans l'alcool. D'après Berthelot, en se dissolvant dans l'eau, le sel cristallisé absorbe — $8^{Cal},54$, et le sel anhydre — $5^{Cal},66$. Pouvoir rotatoire (Landolt) :

$$[\alpha]_D = +23°,95.$$

Le *sel neutre*, $C^8H^4Na^2O^{12} + 2H^2O^2$, est en cristaux limpides, appartenant au type orthorhombique ; lorsqu'on refroidit brusquement sa solution, il se dépose en aiguilles groupées en faisceaux. Sa densité est de 1,794 (B.). Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = +30°,85.$$

Il est inaltérable à l'air, fond à chaud dans son eau de cristallisation et ne devient anhydre que vers 200 degrés. Il se dissout dans 5 parties d'eau froide; il est très soluble dans l'eau chaude et insoluble dans l'alcool (Bucholz). Osann a trouvé une solubilité plus grande : 1 partie de sel se dissout à 6 degrés dans 3,46 parties d'eau, à 24 degrés dans 2,28 parties, à 38 degrés dans 1,75 partie, à 42°,5 dans 1,5 partie. En se dissolvant dans l'eau, le sel cristallisé absorbe — $5^{Cal},88$, et le sel sec — $1^{Cal},12$ (Berthelot). L'équivalent de réfraction est égal à 50,39 (Gladstone).

Ses solutions ont pour poids spécifiques à la température de 19°,5 (Kremers):

Sel dans 100 parties de solution......	5	10	15	20
Poids spécifique.....................	1,030	1,060	1,093	1,125

Le *tartrate neutre d'ammonium et de sodium*, $C^8H^4Na(AzH^4)O^{8} + 4H^2O^2$, cristallise en prismes rhombiques, souvent volumineux, isomorphes avec le sel de Seignette ; sa densité est de 1,58 (Mitscherlich), de 1,587 (Schiff); son pouvoir rotatoire a pour valeur :

$$[\alpha]_D = +26° \text{ (Pasteur)}; \qquad [\alpha]_D = +32°,65 \text{ (Landolt)}.$$

Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés (M.). Il n'exige à zéro que 4 pour 100 d'eau pour se dissoudre. Les propriétés optiques de ses cristaux ont été étudiées par Kopp, Pasteur et Senarmont. C'est ce sel qui a servi à Pasteur pour dédoubler l'acide racémique en acides tartrique droit et gauche.

Le *tartrate neutre de potassium et de sodium* ou *sel de Seignette*, $C^8H^4NaKO^{12} + 4H^2O^2$, est en beaux cristaux, volumineux, orthorhombiques; sa densité est de 1,767 (Schiff), de 1,79 (Buignet); pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = +29°,67.$$

Il s'effleurit superficiellement dans un air sec, et attire de nouveau l'humidité dans un air humide. Il fond vers 75 degrés en un liquide qui commence à

bouillir vers 120 degrés; à 180 degrés, l'ébullition cesse et reprend vers 200 degrés en perdant toute son eau de cristallisation ; au-dessus de 220 degrés, il se décompose complètement (Fresenius). D'après Berzelius, il perd trois molécules d'eau à 100 degrés et la dernière commence à se dégager vers 130 degrés. Il se dissout à 6 degrés dans 1,7 partie d'eau (F.). D'après Osann, il exige 3,3 parties d'eau à 3 degrés, 2,4 parties à 11 degrés, 1,5 partie à 26 degrés. Brandes a trouvé des chiffres un peu plus faibles.

Voici les densités de ses solutions à 19°,5 (Kremers) :

Sel dans 100 parties de solution.	5	10	20	30	40	50	55
Poids spécifique.............	1,025	1,050	1,105	1,162	1,224	1,287	1,321

La solution saturée à 8 degrés a pour densité 1,254 (Anthon).

En se dissolvant dans l'eau, le sel cristallisé absorbe — $12^{Cal},34$, et le sel anhydre — $1^{Cal},87$.

Le sel de Seignette, dit *sel de la Rochelle*, est employé en médecine comme purgatif.

Le *tartrate acide de rubidium*, $C^8H^5RbO^{12}$, cristallise en prismes aplatis, transparents, appartenant au type orthorhombique. Il est inaltérable à l'air, beaucoup moins soluble que le sel de césium correspondant avec lequel il est isomorphe : 1 partie se dissout dans 8,5 parties d'eau bouillante et dans 84,5 parties d'eau à 25 degrés (Allen).

Le *tartrate de rubidium et de sodium*, $C^8H^4RbNaO^{12} + 4H^2O^2$, se dépose à l'état gélatineux lorsqu'on évapore lentement sa solution ; mais en refroidissant sa solution saturée, il cristallise en grands prismes orthorhombiques, isomorphes avec ceux du sel de Seignette (Piccard).

Le *tartrate de césium*, $C^8H^5CsO^{12}$, est en cristaux rhombiques (Cooke), solubles dans 1,2 partie d'eau bouillante et dans 10,3 parties d'eau à 25 degrés.

Le *tartrate acide de baryum*, $C^8H^5BaO^{12}$ (dans le vide sec), obtenu par précipitation, est en flocons blancs, qui deviennent cristallins par le repos. Le précipité récent, non cristallin, se dissout dans 83 parties d'eau, tandis que le sel cristallin en exige environ 1300 parties pour se dissoudre (Vogel). Il est insoluble dans l'acide tartrique, soluble à froid dans la potasse, le soluté donnant à chaud un précipité gélatineux ; à l'état amorphe, il se dissout dans le chlorure d'ammonium et se dépose bientôt à l'état cristallin lorsqu'on agite fortement ou qu'on frotte avec une baguette les parois du vase.

D'après Frisch, on obtient un *tartrate barytique neutre* avec un équivalent d'eau, lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps de l'acétate de baryum avec de l'acide tartrique ou du tartrate d'ammonium. Ce sel, qui est dense, cristallin, ne perd pas son eau à 150 degrés ; il est insoluble dans l'acide acétique et le sel ammoniac, difficilement soluble dans la potasse.

Le *tartrate de baryum et de potassium*, $C^8H^4KBaO^{12} + H^2O^2$, est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau, obtenue en évaporant une solution de bitartrate de potassium avec de l'eau de baryte.

Le *tartrate de baryum et de sodium*, $C^8H^4NaBaO^{12} + H^2O^2$, se précipite lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum dans une solution de sel de Seignette ;

avec des liqueurs étendues, on obtient au bout de quelque temps des cristaux aiguillés, fort peu solubles dans l'eau, davantage dans le sel de Seignette.

Le *tartrate acide de calcium*, $C^8H^5CaO^{12}$, se prépare en ajoutant à l'eau de chaux assez d'acide tartrique pour dissoudre le précipité formé en premier lieu ; il faut évaporer immédiatement ; autrement, si la dissolution est abandonnée à elle-même, il se dépose du tartrate neutre (Dulk).

Il est en petits prismes orthorhombiques, transparents, solubles à 16 degrés dans 140 parties d'eau, plus solubles dans l'eau bouillante. Sa solution est précipitée par les carbonates alcalins, l'acide oxalique, l'acétate de plomb, mais non par l'ammoniaque et le nitrate d'argent.

Le *tartrate neutre de calcium*, $C^8H^4Ca^2O^{12} + 4H^2O^2$, existe dans plusieurs végétaux, notamment dans le raisin ; on le rencontre toujours en proportion variable dans les tartres bruts.

Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, cristalline, lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium dans un tartrate neutre de potassium ; avec des liqueurs étendues, le précipité n'apparaît qu'avec lenteur. Avec l'eau de chaux, l'acide tartrique donne d'abondants flocons blancs, devenant bientôt cristallins ; le précipité récent, et amorphe, se dissout dans un excès d'acide tartrique, puis se dépose par le repos à l'état cristallin (Wittstein) ; même phénomène avec une solution de chlorure d'ammonium.

Ses cristaux, qui appartiennent au système orthorhombique, ne perdent pas leur eau de cristallisation à 100 degrés. 1 partie se dissout dans 1100 parties d'eau froide et dans 350 parties d'eau bouillante (Casselmann) ; dans 6265 parties d'eau à 15 degrés et dans 352 parties d'eau bouillante (Mohr) ; les acides minéraux, l'acide acétique et la crème de tartre le dissolvent aisément ; la solution chlorhydrique concentrée présente une anomalie : elle dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée, alors que le tartrate gauche de calcium est dextrogyre dans les mêmes circonstances (Pasteur).

Il est assez soluble dans les solutions concentrées de tartrate neutre de potassium, de tartrates doubles alcalins, mais surtout dans les lessives alcalines, avec lesquelles il forme des sels doubles.

D'après Frisch, il existe un tartrate neutre :

$$C^8H^4Ca^2O^{12} + Aq,$$

qui se prépare comme le sel barytique correspondant et qui présente les mêmes caractères.

Les *tartrates de calcium et de potassium* sont nombreux : on a décrit un sel basique, un sel neutre et un sel acide.

Le *sel basique* existe dans la solution du tartrate calcique dans la potasse ; on l'obtient en faisant digérer le tartrate neutre ou acide de potassium avec un excès d'eau de chaux : il se dépose du tartrate calcique par une affusion d'eau, et l'acide carbonique en précipite la totalité de la chaux (Osann). Lorsqu'on chauffe la solution, à l'ébullition, il se produit une masse semblable à de l'empois d'amidon, qui paraît être un tartrate basique et qui disparaît par le refroidissement.

Le *sel neutre* a été obtenu par Thénard à l'état cristallisé en évaporant lentement de la crème de tartre dissoute dans de l'eau de chaux; on peut aussi faire bouillir le tartrate calcique avec une solution de tartrate neutre de potassium (Hornemann).

Le *sel acide* se prépare, d'après Martius, en dissolvant dans l'eau 1 partie de borax et 3 parties de crème de tartre contenant du tartrate de calcium: le soluté laisse déposer une poudre blanche, croquante sous la dent, d'une saveur acidule. Il est fort peu soluble à froid; l'eau bouillante le dédouble en crème de tartre et tartrate neutre de calcium.

Le *tartrate de calcium et de sodium* existe à l'état basique et à l'état neutre. Le premier ressemble en tout point au sel potassique correspondant.

Le *sel neutre* se sépare en flocons lorsqu'on mêle des solutions de sel de Seignette et de chlorure de calcium; avec des liqueurs étendues, il se dépose, au bout d'un temps plus ou moins long, sous forme d'aiguilles, petites, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans le sel de Seignette et surtout dans le chlorure calcique (Kaiser).

Le *tartrate acide de strontium*, $C^8H^5SrO^{12}+H^2O^2$, est en cristaux anorthiques, qu'on obtient avec le tartrate neutre et l'acide tartrique; l'eau le dédouble en tartrate neutre et en acide tartrique (Seacchi).

Le *tartrate neutre de strontium*, $C^8H^4Sr^2O^{12}+4H^2O^2$, est en fines tables rhombiques, solubles dans 147,8 parties d'eau à 150°,8 (Dulk), plus solubles dans les sels ammoniacaux; sa solution dans la potasse ou la soude se coagule à chaud et le magma se redissout par le refroidissement (Osann). Marignac n'admet que trois molécules d'eau de cristallisation.

Le *tartrate d'ammonium et de strontium*, $C^8H^4Sr(AzH^4)O^{12}+6H^2O^2$, est en tables rhombiques, minces, rectangulaires (Marignac).

Le *tartrate de sodium et de strontium*, $C^8H^4NaSrO^{12}+H^2O^2$, est une masse gommeuse, soluble dans 1,4 partie d'eau à 15 degrés, et davantage encore dans l'eau bouillante (Dulk).

Le *tartrate acide de lithium*, $C^8H^5LiO^{12}+H^2O^2$, est en petits cristaux orthorhombiques, très solubles (Schabus); Dulk admet trois équivalents d'eau de cristallisation. Pouvoir rotatoire, d'après Landolt:

$$[\alpha]_D = +29°,43.$$

Le *sel neutre*, $C^8H^4Li^2O^{12}$, est une masse blanche, amorphe, très soluble dans l'eau, non déliquescente. Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = +35°,84 \text{ (L.)}.$$

Le *tartrate de lithium et de potassium*, $C^8H^4KLiO^{12}+H^2O^2$, est en grands prismes orthorhombiques, très solubles dans l'eau, à saveur amère et salée, ne s'effleurissant que très lentement à l'air (Dulk).

Le *sel de lithium et de sodium*, $C^8H^4NaLiO^{12}+2H^2O^2$, ressemble au précédent (Gmelin).

Le *tartrate acide de magnésium*, $C^8H^5MgO^{12}$, cristallise en prismes à six

pans transparents (Bergmann). Dulk l'a obtenu en croûtes cristallines, anhydres, solubles à 16 degrés dans 50 parties d'eau.

Le *tartrate neutre de magnésium*, $C^8H^4Mg^2O^{12} + 4H^2O^2$, se dépose sous forme de croûtes blanches, solubles dans 122 parties d'eau à 16 degrés, lorsqu'on fait digérer une solution étendue d'acide tartrique avec un excès de magnésie blanche; sa saveur est faible, non amère. Pouvoir rotatoire (L.) :

$$[\alpha]_D = 35°,85.$$

L'acide tartrique en excès empêche la précipitation des sels de magnésium par les alcalis ou les carbonates alcalins.

Le *sel basique*, $C^8H^4Mg^2O^{12}.2MgHO^2 + H^2O^2$, se précipite lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution des sels doubles que le tartrate de magnésium forme avec les tartrates alcalins.

Poudre blanche, cristalline, soluble dans 4100 parties d'eau froide; l'ammoniaque n'augmente pas la solubilité. Il perd de l'eau au-dessus de 100 degrés, sans brunir (Mayer).

Le *sel double de magnésium et de potassium*, $C^8H^4MgKO^{12} + 4H^2O^2$, obtenu en faisant bouillir avec de l'eau la crème de tartre et la magnésie blanche, est en petits cristaux inaltérables à l'air; l'eau mère, par concentration, ne laisse qu'une masse gommeuse comme résidu (Dulk).

Le *tartrate de magnésium et de sodium*, $C^8H^4MgNaO^{12} + 5H^2O^2$, se dépose sous forme de prismes efflorescents par l'évaporation d'un mélange de sel de Seignette et de chlorure de magnésium (Dulk). Les cristaux appartiennent au type clinorhombique (Neumann).

Tartrates de zinc. — On connaît un sel neutre, un sel basique et un sel ammoniacal :

1° Le *sel neutre*, $C^8H^4Zn^2O^{12} + 2H^2O^2$, obtenu avec l'acide tartrique et l'acétate de zinc, est une poudre blanche, cristalline, hydratée, qui prend encore naissance lorsqu'on attaque l'acide tartrique par le zinc (Bergmann) ;

2° Le *sel basique*, $C^8H^2Zn^4O^{12} + Aq$, se prépare en faisant bouillir longtemps du zinc avec une solution de tartrate de potassium, en solution alcaline ; en neutralisant par l'acide nitrique, il se forme un précipité qu'on purifie par dissolution dans la potasse et précipitation par l'acide nitrique. Séché à 100 degrés, il retient un équivalent d'eau qu'il ne perd qu'à 200 degrés (Frisch) ;

3° Le *tartrate de zinc ammoniacal*, $C^8H^4Zn^2O^{12}.2AzH^3 + 2ZnHO^2$, est une masse amorphe, diaphane, qu'on prépare en faisant bouillir une solution ammoniacale concentrée de tartrate de zinc; il se forme une masse gélatineuse, qu'on dessèche sous la cloche sulfurique. Vers 100 degrés, il perd de l'eau et de l'ammoniaque, mais il reste encore de l'ammoniaque à 200 degrés (Schiff).

Le *tartrate neutre de plomb*, $C^4H^4Pb^2O^{10}$, est une poudre blanche cristalline, qui prend naissance lorsqu'on ajoute dans une solution tartrique de l'acétate ou du nitrate de plomb; le précipité que donne ce dernier sel avec le sel

de Seignette se dissout dans un excès de réactif, et le mélange des deux sels abandonne par le refroidissement de petits cristaux brillants de tartrate de plomb (Liebig). A l'état pulvérulent, sa densité est de 3,871. Il est à peine soluble dans l'eau, facilement dans l'acide nitrique, ainsi que dans l'acide tartrique; il se dissout également, avec dégagement de chaleur, dans les lessives alcalines, et l'alcool en précipite une masse visqueuse, qui se réduit avec le temps en une poudre cristalline. Il est également soluble dans l'ammoniaque et plusieurs sels ammoniacaux.

Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution ammoniacale, il se précipite en poudre blanche, qui a pour formule :

$$C^8H^4Pb^2O^{12} + 2PbO.$$

C'est un sel basique qui perd à 120 degrés les éléments d'une molécule d'eau et qui a dès lors pour composition $C^8H^2Pb^4O^{12}$ (Erdmann).

On obtient le même corps en faisant bouillir pendant dix à douze heures de la crème de tartre avec de l'acétate de plomb : le mélange perd de l'acide acétique et abandonne une poudre blanche, très dense, cristalline, insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans la potasse et dans l'acide azotique (Frisch). Traité par l'hydrogène sulfuré, en présence de l'alcool, il reproduit l'acide tartrique. Enfin, lorsqu'on fait bouillir seulement pendant trois ou quatre heures le mélange ci-dessus, on peut isoler un sel moins basique, $C^8H^3Pb^3O^{12}$, qui présente des caractères analogues (F.).

Le *tartrate neutre de fer* ou *tartrate ferreux*, $C^8H^4Fe^2O^{12}$, se prépare avec une solution aqueuse, saturée à froid, de 4 parties de sulfate ferreux et de 3 parties d'acide tartrique; dès qu'on chauffe, la liqueur se trouble et il se dépose une poudre d'un blanc bleuâtre, qui disparaît par le refroidissement. Le dépôt recueilli à chaud et laissé sur un filtre est formé de lamelles microscopiques anhydres (Retzius). Le tartrate de potassium donne avec une solution concentrée de sulfate ferreux un précipité vert clair, facilement oxydable à l'air.

Lorsqu'on dissout à chaud du fer dans un soluté tartrique concentré, il se forme une poudre blanche, cristalline, hydratée, ayant pour formule :

$$C^8H^4Fe^2O^{12} + 2H^2O^2.$$

Ce sel se dissout dans 426 parties d'eau froide et dans 402 parties d'eau bouillante; il est beaucoup plus soluble en présence des acides et du sel ammoniac. A l'état sec, il est assez stable; soumis à la distillation, il laisse un résidu de charbon et d'oxyde ferreux, qui prend feu au contact de l'air (Bucholz).

Le *tartrate ferroso-potassique*, $C^8H^4KFeO^{12}$, est en aiguilles d'un blanc verdâtre, peu solubles, qu'on obtient en faisant digérer à l'abri de l'air 1 partie de limaille de fer avec de l'eau et de la crème de tartre.

La solution aqueuse de ce sel n'est précipitée ni par les alcalis, ni par les carbonates alcalins.

Le *tartrate ferrique*, $(C^8H^4O^{12})^3 2Fe^2 + 3H^2O^2$, est une masse amorphe,

jaune, qu'on obtient en dissolvant l'hydrate ferrique récemment précipité dans de l'acide tartrique; on évapore à une température inférieure à 50 degrés. La dissolution de ce sel n'est précipitée ni par les alcalis, ni par les carbonates alcalins, mais le sulfure d'ammonium en précipite la totalité du fer; à l'ébullition, elle dégage du gaz carbonique, l'oxyde ferrique est partiellement réduit et il se précipite un sel basique, la liqueur ne retenant plus qu'une petite quantité de fer (Wittstein, Werther). Exposée à la lumière, cette solution se décolore peu à peu et il se dépose une poudre cristalline, verdâtre, sans dégagement gazeux (W.). Cette altération a été utilisée en photographie.

Les tartrates doubles à sesquioxyde de fer, comme l'émétique, le tartrate ferrico-ammonique de Procter, le tartrate de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque de Méhu, etc., sont des émétiques.

Le *tartrate de nickel*, $C^4H^4Ni^2O^{12}$, est une poudre verte, cristalline, à peine soluble dans l'eau, qu'on obtient en saturant une solution bouillante d'acide tartrique par l'hydrate ou le carbonate de nickel. Lorsqu'on fait bouillir ce dernier avec une solution de crème de tartre, il se dépose à l'évaporation un tartrate double, sous forme d'une masse gommeuse, très soluble, à saveur sucrée (Wölher).

Fabian prépare le même sel double :

$$C^8H^4NiKO^{12} \text{ (à 110 degrés),}$$

en faisant digérer à une douce chaleur le carbonate avec de l'eau et de la crème de tartre pulvérisée; à l'ébullition, la liqueur colorée laisse précipiter une masse gélatineuse verte; enfin, concentrée dans l'air sec, à la température ordinaire, elle donne une poudre cristalline vert pomme, s'effleurissant à l'air, et présentant la composition ci-dessus lorsqu'on la sèche à 110 degrés.

Le tartrate de nickel est soluble à chaud dans la potasse et dans la soude; il déplace l'acide carbonique des carbonates (Werther).

Le *tartrate de cobalt* est un sel rouge, cristallisable.

Le *tartrate de cobalt et de potassium* est en gros cristaux rhombiques.

Le *tartrate de manganèse* ou *tartrate manganeux*, $C^8H^4Mn^2O^{12} + 2H^2O^2$, se forme lorsqu'on ajoute du permanganate de potassium dans une solution chaude d'acide tartrique. Il se forme d'abord un précipité blanc de crème de tartre, puis un précipité rose de tartrate manganeux, et le mélange prend facilement une teinte brunâtre, par suite d'un dépôt de peroxyde de manganèse. Dès que cette dernière teinte se manifeste, on arrête l'opération, on dissout le tout dans l'eau bouillante, on filtre et on ajoute de l'alcool jusqu'à ce que la liqueur se trouble : par le refroidissement, il se dépose de petits cristaux roses, hydratés, peu solubles, car un litre d'eau bouillante n'en prend que 2,17 parties (Fleischer).

Le tartrate de manganèse perd son eau de cristallisation au-dessus de 100 degrés, en prenant une couleur blanche.

L'oxyde manganoso-manganique se dissout à froid dans une solution concentrée d'acide tartrique, en donnant un soluté brun, qui se décompose à

l'évaporation; sursaturée par la potasse, cette solution conserve sa couleur brune, sans se troubler (Fromherz).

Le *tartrate manganoso-potassique* est en petits cristaux orthorhombiques, très solubles, difficilement cristallisables; sa solution n'est précipitée ni par les alcalis, ni par les carbonates alcalins (Scheele).

Le peroxyde de manganèse se dissout à froid dans la crème de tartre en donnant une solution brune, qui se décolore à chaud en laissant dégager du gaz carbonique (Scheele). Cette solution brune renferme sans doute un émétique, le tartrate manganico-potassique, qu'on obtient à l'état pur en introduisant du peroxyde de manganèse hydraté dans une solution de crème de tartre saturée à 40 degrés : la liqueur filtrée, qui est d'un rouge brun, laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux grenats, hydratés, très solubles dans l'eau, peu stables, car leur solution se décompose au-dessus de 50 degrés en dégageant de l'oxygène en abondance (Descamps).

Le *tartrate de cuivre*, $C^8H^4Cu^2O^{12} + 3H^2O^2$, est une poudre cristalline, vert clair, qu'on prépare en précipitant une solution de tartrate neutre de potassium par du sulfate ou du nitrate de cuivre; ou encore, en saturant à chaud l'acide tartrique par le carbonate de cuivre; on peut aussi précipiter une solution tartrique par l'acétate de cuivre (Trommsdorff).

Poudre formée de cristaux microscopiques, solubles dans 1715 parties d'eau froide et dans 310 parties d'eau bouillante, insolubles dans l'acide tartrique, solubles dans l'acide azotique. A la distillation sèche, on obtient de l'acide acétique, de l'acide pyrotartrique, un liquide huileux et un résidu brun foncé.

Le tartrate de cuivre perd son eau de cristallisation à 100 degrés en prenant une couleur légèrement verdâtre. Il se dissout aisément dans la potasse et les carbonates alcalins en donnant naissance à des solutions d'un bleu céleste très intense.

Le *tartrate de cuivre ammoniacal*, $C^8H^4Cu^2O^{12} + 4AzH^3$, se forme lorsqu'on dissout le sel précédent dans l'ammoniaque. A l'évaporation lente, il reste une masse vitreuse, dure, inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau (Schiff).

Le *tartrate de cuivre et de potassium* se forme lorsqu'on ajoute de l'oxyde ou du carbonate de cuivre dans une dissolution bouillante de crème de tartre; il se produit un liquide bleu foncé, qui laisse parfois déposer des cristaux bleus (Thénard). Ce sel est la base de la liqueur de Barreswill pour le dosage des glucoses.

Le *tartrate de cuivre et de sodium*, $C^8H^4NaCuO^{12}.2CuO + 7Aq$, est un corps cristallin qu'on prépare en dissolvant à l'ébullition du carbonate sodique dans du tartrate de cuivre; il se produit une liqueur bleue qui donne par concentration de petites tables bleues, groupées en mamelons, fort solubles dans l'eau. Par une ébullition un peu prolongée, il se dépose de l'oxyde cuivreux. Ce sel est la base de la liqueur de Fehling.

Le *tartrate d'argent*, $C^8H^4Ag^2O^{12}$, s'obtient en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution étendue de sel de Seignette, aiguisée d'un peu d'acide azotique. Il se forme un précipité blanc, caillebotté, amorphe. A l'ébullition, la solution brunit et laisse déposer de l'argent métallique; mais, lorsqu'on ajoute

à une solution chaude et moyennement concentrée de sel de Seignette une solution diluée de nitrate d'argent chauffée vers 80 degrés, il se précipite par le refroidissement des paillettes blanches, à éclat métallique.

Le tartrate d'argent noircit à la lumière. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Chauffé graduellement, il dégage du gaz carbonique, de l'acide pyrotartrique, et il reste un résidu spongieux, brillant, contenant surtout de l'argent métallique. A l'ébullition, sa solution ammoniacale donne de l'argent réduit et il reste en dissolution un sel ammoniac particulier, sans doute du tartrate d'ammonium (Werther). Lorsqu'on dirige un courant d'ammoniaque gazeuse sur du tartrate d'argent chauffé, le sel noircit rapidement dès que la température atteint 70 degrés; il se fait de l'oxyde d'argent, tandis qu'il se dégage des fumées de carbonate d'ammonium; le résidu noir contient du tartrate d'ammoniaque et du charbon argentique.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau la crème de tartre et des oxydes métalliques de la formule RO^3 ou R^2O^3, renfermant trois équivalents d'oxygène, il se forme des combinaisons particulières constituant des *émétiques*. Les oxydes n'y jouent pas le rôle de bases, comme on l'a cru longtemps, pour constituer des sels doubles, mais bien celui d'*acides* qui remplacent dans la molécule tartrique les éléments de l'eau alcoolique : les émétiques sont donc à la fois des sels et des éthers de l'acide tartrique.

Ainsi, l'émétique ordinaire, désignée encore sous le nom de tartrate d'antimoine et de potassium,

$$C^8HK(Sb^2O^3HO)(H^2O^2)(O^4)(O^4),$$

est à la fois un acide, un sel monobasique, un éther et un alcool monoatomique. Il conserve encore intactes une fonction acide et une fonction alcoolique. De fait, il peut neutraliser encore un équivalent de base, ou bien, en perdant de l'eau sous l'influence de la chaleur, engendrer des éthers particuliers, comparables à certains anhydrides, comme les lactones, que l'eau ramènera à l'état d'émétiques, etc. Il y a plus : les oxydes capables de jouer le rôle d'acide ou même d'alcools, (BoO^3HO), (SnO^2HO), $(CuO.HO)$, etc., donneront naissance à des émétiques, dans lesquels la potasse pourra être remplacée par un autre protoxyde. Tel est le cas de l'émétique stanno-sodique :

$$C^8HNa(SnO^2HO)(H^2O^2)(O^4)(O^4).$$

Le plus important de ces composés et l'un des plus anciennement connus est l'*émétique ordinaire*, *tartre stibié*, *tartre de potasse et d'antimoine* ou *antimonio-tartrate acide de potasse*. Enfin, c'est en formant avec l'alumine, le sesquioxyde de fer, le sesquioxyde de chaux, et des composés éthérés, analogues aux émétiques, que l'acide tartrique et les tartrates dissimulent les réactions ordinaires de ces oxydes et empêchent leur précipitation par les réactifs usuels, propriété qu'on utilise parfois en chimie analytique.

L'*émétique proprement dit*, $C^8HK(Sb^2O^3HO)(H^2O^2)(O^4)(O^4) + Aq$, a été découvert en 1631 par Adrien de Mynsicht ; sa préparation régulière au moyen de la crème de tartre et des fleurs argentines d'antimoine est due à Glauber (1648).

On le prépare en faisant bouillir 10 parties de crème de tartre avec 125 parties d'eau et 7,5 d'oxyde d'antimoine, provenant de la décomposition du chlorure d'antimoine par une solution de carbonate de potasse ou de soude.

Il se dépose sous forme d'octaèdres à base rhombe, d'abord transparents, mais devenant bientôt opaques en s'effleurissant. Son pouvoir rotatoire est considérable ; rapporté au rayon jaune, il a pour valeur :

$$[\alpha]_j = +156°,2.$$

Il possède une saveur métallique, désagréable. Il est soluble dans 19 parties d'eau à 9 degrés, dans 12 parties d'eau à 21 degrés, et dans 1,9 partie d'eau à 100 degrés. La solution aqueuse est précipitée par l'alcool ; traitée par l'hydrogène sulfuré, elle se colore en rouge et laisse précipiter par l'addition d'un acide un précipité rouge orangé, caractéristique, de sulfure d'antimoine.

L'*émétique d'ammoniaque* ou *antimonio-tartrate acide d'ammoniaque*, qui est isomorphe avec le précédent, a pour formule :

$$C^8H(AzH^4)(Sb^2O^3HO)(H^2O^2)(O^4)(O^4) + Aq.$$

Le *tartrate ferrico-potassique* ou *ferrotartrate acide de potassium*,

$$C^8HK(Fe^2O^3HO)(H^2O^2)(O^4)(O^4),$$

est connu comme médicament dès le dix-septième siècle (Angelus Sala). Il est la base du *tartre chalybé*, des *boules de Nancy*, de la *teinture de Mars tartarisée*, etc.

Il se prépare en traitant la crème de tartre, vers 50-60 degrés, par du peroxyde de fer hydraté, récemment préparé. On filtre, on évapore au bain-marie, puis on dessèche à l'étuve sur des plaques de tôle.

Il est en paillettes amorphes, brunes, transparentes, très solubles dans l'eau.

La *crème de tartre soluble*, *tartrate borico-potassique* ou *boro-tartrate acide de potasse*,

$$C^8HK(BoO^3HO)(H^2O^2)(O^4)(O^4),$$

découverte par Lassone en 1554, se prépare au moyen de la crème de tartre et de l'acide borique. Ce dérivé est préférable à la crème de tartre pour l'emploi médical, en raison de sa grande solubilité dans l'eau.

Le *tartrate cupro-potassique*, ou *cupro-tartrate de potasse*, présente une constitution analogue. Il en est de même des *tartrates ferrico-rubidique*, *ferroso-ferrique*, *manganico-potassique*, etc., etc.

Acide nitrotartrique.

Équiv... $C^8H^4Az^2O^{20} = C^8H^2(AzHO^6)^2(O)^4(O^4)$.
Atom... $C^4H^4Az^2O^{10} = (AzO^3)^2.C^2H^2.(CO^2H)^2$.

Ce n'est pas un dérivé nitré, mais un dérivé nitrique, un éther dinitrique, car il reproduit son générateur sous l'influence du sulfure d'ammonium.

Il a été obtenu par Dessaignes en dissolvant l'acide tartrique dans quatre ou cinq fois son poids d'acide nitrique fumant et en ajoutant à la solution un égal volume d'acide sulfurique. Il se fait un précipité, qu'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie et qu'on purifie par dissolution dans l'eau tiède, qu'on refroidit aussitôt à zéro; on fait ensuite cristalliser le produit dans l'éther.

Il est en cristaux soyeux, peu stables. Sa solution aqueuse se décompose déjà au-dessus de zéro, avec dégagement gazeux, formation d'acide oxalique et d'acide tartronique, $C^6H^4O^{10}$:

$$C^8H^2(AzHO^6)O^8 = C^2O^4 + Az^2O^6 + C^6H^4O^{10}.$$

La solution alcoolique est plus stable; toutefois, avec de l'alcool à 92 degrés, il se produit de l'acide tartronique à l'ébullition. Au contact d'une solution éthérée de nitrite d'éthyle brut, il y a production d'acide dioxytartrique, $C^8H^6O^{16}$.

Acide diacétyltartrique.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{16} = C^8H^2(C^4H^4O^4)^2(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^8H^{10}O^8 = (C^2H^3O^2)^2.C^2H^2(CO^2H)^2$.

Obtenu par Pilz, en 1861, en faisant bouillir pendant un temps suffisant de l'acide tartrique avec 3 parties de chlorure d'acétyle; il se produit de l'anhydride diacétyltartrique, $C^{16}H^8O^{14}$, que l'eau transforme en acide diacétylé.

Produit gommeux, déliquescent, que l'eau bouillante, ou mieux une lessive alcaline faible, saponifie aisément, en mettant en liberté les acides acétique et tartrique; il se solidifie au-dessous de zéro. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, fort peu dans le chloroforme et dans la benzine (Pictet). Ses sels, qui sont pour la plupart solubles, dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée. A 100 degrés, ils ont pour formule générale $C^{16}H^9MO^{16}$ et $C^{16}H^8M^2O^{16}$.

L'*anhydride*, $C^{16}H^8O^{14}$, fond à 125-129 degrés. Sa solution benzénique est dextrogyre, tandis que les solutions aqueuse et alcoolique, ainsi que celles des sels de sodium et de baryum, sont lévogyres (Pictet).

Acide métatartrique.

Équiv... $C^8H^6O^{12}$.
Atom... $C^4H^6O^6$.

Cette modification isomérique de l'acide tartrique, observée par Braconnot, en 1831, étudiée par Erdmann, Laurent et Gerhardt, s'obtient simplement en

chauffant au bain d'huile l'acide tartrique entre 170 et 180 degrés; dès que la liquéfaction est complète, on retire l'acide du bain et on le laisse se solidifier. La transformation s'effectue sans changement de poids.

L'acide métatartrique est sous forme d'une gomme transparente, déliquescente, fort soluble. Il donne avec l'ammoniaque et la potasse des sels acides d'une autre forme cristalline et plus solubles que les bitartrates correspondants. Sa solution ne précipite pas les sels de chaux, et, si on la sature par l'ammoniaque, il ne se fait un précipité qu'en solution concentrée, seulement au bout d'un certain temps; ce précipité, soluble dans beaucoup d'eau, possède une autre forme que le tartrate ordinaire.

Lorsqu'on le chauffe lentement, il se dévitrifie et cristallise partiellement; cette transformation s'opère à la longue, à la température ordinaire. Biot a observé qu'il agit énergiquement sur la lumière polarisée lorsqu'il est encore chaud et liquide, mais que le pouvoir dextrogyre s'affaiblit constamment par le refroidissement et qu'à l'état solide le pouvoir rotatoire est sensiblement lévogyre. Lorsqu'on le maintient fondu pendant longtemps, il perd de l'eau et se convertit en acide isotartrique.

Acide tartralique.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{22} = C^8H^4O^{10}(C^8H^6O^{12})$.
Atom... $C^8H^{10}O^{11}$.

Syn. — *Acide ditartrylique. — Acide isotartrique.*

Masse déliquescente, vitreuse, transparente, soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse, évaporée sous la cloche sulfurique, laisse de l'acide tartrique. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Il est remarquable par la composition de ses sels neutres, qui est celle des bitartrates.

Le *sel de calcium* est sirupeux, neutre, incristallisable, peu soluble dans l'eau. A l'ébullition, sa solution laisse déposer du métatartrate de chaux insoluble; elle devient acide au papier de tournesol.

Les autres sels sont amorphes et d'aspect résineux.

Acide tartrélique.

Équiv... $C^8H^4O^{10}$.
Atom... $C^4H^4O^5$.

Syn. — *Anhydride tartrique soluble.*

Obtenu par Fremy en chauffant l'acide tartrique à 180 degrés.

Cristaux déliquescents, solubles dans l'alcool, que l'eau bouillante transforme successivement en acide ditartrylique et en acide tartrique ordinaire;

c'est un acide monobasique qui donne des ditartrylates avec les alcalis (*tartrélates* de Fremy).

Les sels se préparent en traitant l'acide par les acétates métalliques et en précipitant les solutés par l'alcool.

Les *sels de baryum* et *de strontium* sont gommeux, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de chaux* est remarquable par son insolubilité dans l'eau.

Acide tartrique anhydre.

Équiv... $C^8H^4O^{10}$.
Atom... $C^4H^4O^5$.

Syn. — *Anhydride tartrique insoluble.*

On fait fondre dans une capsule 15 à 20 grammes d'acide tartrique, jusqu'à ce que la masse reste blanche et très boursouflée; l'opération ne doit pas durer plus de quatre à cinq minutes. On détache la masse, on la chauffe pendant quelques instants dans une petite étuve, à une température de 150 degrés; on la lave à l'eau froide, on l'exprime entre des doubles de papier buvard et on la sèche dans le vide (Fremy). Il se fait d'abord de l'anhydride tartrique soluble, qui devient insoluble par une simple modification moléculaire (Laurent et Gerhardt).

L'acide tartrique anhydre est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; abandonné au contact de l'eau, il prend l'aspect d'une gelée et se convertit finalement en acide tartrique; cette transformation s'effectue plus vite dans l'eau bouillante, plus rapidement encore dans les lessives alcalines. Il absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur.

II

ACIDE TARTRIQUE GAUCHE.

Équiv... $C^8H^6O^{12}$.
Atom... $C^4H^6O^6$.

Lorsqu'on neutralise poids égaux d'acide racémique par la soude et par l'ammoniaque et qu'on mêle les deux dissolutions, il se dépose à l'évaporation de beaux cristaux qui ne sont pas constitués par un racémate double de soude et d'ammonium, mais par un mélange équimoléculaire des tartrates droit et gauche de sodium et d'ammonium.

Lorsqu'on examine ces cristaux en leur donnant les positions indiquées par les figures 376 et 377, on observe que les premiers portent des facettes hémiédriques b^1 placées sur l'une des arêtes de la base, à droite des facettes c^1

et $e^{1/2}$, situées elles-mêmes en avant du prisme; tandis que les autres (fig. 377) portent les mêmes facettes b^1 disposées en sens contraire et symétriquement. Les premiers, ceux dont les facettes b^1 sont tournées vers la droite, appartiennent au tartrate droit, les seconds au tartrate gauche. On les sépare méca-

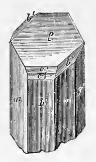


Fig. 376.

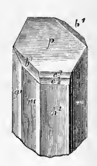


Fig. 377.

niquement par un triage attentif. Cette opération étant longue et assez pénible, il est préférable de préparer une solution des cristaux suffisamment concentrés pour qu'après le refroidissement elle soit légèrement sursaturée; en introduisant alors dans la liqueur un tartrate droit de sodium et d'ammonium, le sel correspondant se dépose en grande partie; lorsque le dépôt n'augmente plus, on l'enlève et on met dans l'eau mère un cristal de tartrate gauche provenant d'une cristallisation de racémate sodico-ammonique. Lorsque ce nouveau dépôt ne s'accroît plus, on concentre l'eau mère et on recommence la même série d'opérations (Gernez). Il ne reste plus qu'à purifier chaque sel par de nouvelles cristallisations dans l'eau.

Pour extraire l'acide libre du tartrate gauche de sodium et d'ammonium, on précipite la solution de ce sel par le nitrate de plomb ; il se produit une masse gélatineuse, devenant cristalline à chaud, qu'on décompose à une douce chaleur par l'acide sulfurique étendu. A l'évaporation lente, l'acide gauche se dépose en très beaux cristaux, limpides et volumineux, s'il y a en présence un léger excès d'acide sulfurique.

L'acide racémique peut aussi être dédoublé à l'aide d'autres sels, par exemple les racémates de cinchonine et de quinine. Dans le premier cas, c'est le tartrate gauche qui se dépose tout d'abord ; dans le second, c'est le tartrate droit de quinine qui constitue le premier dépôt. Ainsi, la séparation s'effectue en raison de la légère différence de solubilité des tartrates droit et gauche.

Pasteur a indiqué un autre mode de séparation fondé sur l'action élective de certaines moisissures sur les tartrates. Par exemple, le tartrate droit est détruit avec une plus grande énergie que le gauche par le *Penicillium glaucum ;* en semant quelques spores de ce champignon dans une solution de racémate d'ammonium, additionnée de quelques traces de phosphate d'ammonium, il arrive un moment où tout le tartrate droit est détruit, le sel gauche existant seul dans le liquide.

L'acide tartrique gauche, ainsi que ses sels, ne diffère de l'acide tartrique

droit, ainsi que des tartrates droits, que par l'hémiédrie non superposable des cristaux et le sens de la rotation au polarimètre ; tout se ressemble dans les deux séries, l'aspect physique, la solubilité (Leidié), la densité, les propriétés chimiques et organoleptiques. Il est donc inutile de donner d'autres développements. Il est à noter que les mots *droit* et *gauche* ne sont pas définis par la direction des faces hémiédriques, qui est purement relative, mais par les pouvoirs rotatoires qui sont égaux et de signe contraire.

Un cristal de tartrate droit, celui du tartrate acide de césium par exemple, peut avoir une certaine forme hémiédrique à gauche et simultanément une autre face hémièdre à droite : ce qui distingue les tartrates droit et gauche, ce n'est donc pas le sens de position d'une face hémièdre, mais l'opposition des faces dans les deux espèces de cristaux ; sur le cristal gauche, la première forme sera hémièdre à droite, la seconde hémièdre à gauche.

Il faut aussi noter que, dans les tartrates, il y a des anomalies au point de vue du pouvoir rotatoire : le tartrate droit de calcium, dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré, dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée ; inversement, le tartrate gauche, dans les mêmes circonstances, dévie à droite.

Lorsqu'on mélange des solutions concentrées d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche, il se dépose de l'acide racémique, avec un dégagement notable de chaleur, ce dernier étant dû en grande partie à la cristallisation ; en effet, si on emploie des dissolutions étendues pour qu'il ne se forme aucun dépôt, le dégagement est seulement de $0^{Cal},12$, tandis que la formation d'acide racémique sous forme solide dégage $+ 4^{Cal},43$ (Berthelot et Jungfleisch). Il est probable, d'après cela, que les deux acides sont à peu près libres dans leurs dissolutions étendues, et qu'une grande quantité d'eau dédouble partiellement l'acide racémique en ses deux générateurs.

III

ACIDE RACÉMIQUE.

Équiv... $2(C^8H^6O^{12} + H^2O^2) = C^{16}H^{12}O^{24} + 2H^2O^2$.
Atom... $2(C^4H^6O^6 + H^2O) = C^8H^{12}O^{12} + 2H^2O$.

SYN. — *Acide thannique.* — *Acide paratartrique.*

Il a été découvert en 1822 par Kestner, fabricant de produits chimiques à Thann, d'où le nom d'*acide thannique* que lui a donné John. Gay-Lussac et Berzelius ont établi son isomérie avec l'acide de Scheele, et Pasteur en a dévoilé la constitution ; c'est une combinaison à équivalents égaux d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche, retenant deux molécules d'eau de cristallisation. Il ne paraît pas exister dans la nature : c'est un produit accidentel de la fabrication de l'acide tartrique droit sous l'influence de la chaleur ; avec les nouveaux procédés d'évaporation sous pression réduite, usités dans l'industrie, on ne le rencontre plus dans les eaux mères de l'acide tartrique.

Il prend naissance dans plusieurs réactions :

1° En faisant bouillir pendant plusieurs jours de l'acide tartrique avec de l'acide chlorhydrique, ou même simplement avec de l'eau (Dessaignes); en chauffant pendant trente heures 30 grammes d'acide tartrique à 175 degrés, avec 4 centilitres d'eau, la transformation est presque complète (Jungfleisch);

2° Lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique certains hydrates de carbone, comme la mannite, la dulcite, l'inuline (Kiliani). L'acide mucique, le lévulose et l'inuline ne donnent que de l'acide racémique, tandis que les autres matières sucrées fournissent de l'acide tartrique ordinaire;

3° Dans l'oxydation de l'acide fumarique au moyen du permanganate de potassium (Kékulé);

4° En traitant l'acide dibromosuccinique par l'oxyde d'argent (Pasteur);

5° Lorsqu'on fait bouillir le glyoxal, $C^4H^2O^4$, avec de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique (Strecker) :

$$C^4H^2O^4 + 2C^2AzH + 2HCl + 4H^2O^2 = 2AzH^4Cl + C^8H^6O^{12};$$

6° En faisant bouillir avec de l'eau l'acide désoxalique, par perte d'acide carbonique (Löwig) :

$$C^{10}H^6O^{16} = C^2O^4 + C^8H^6O^{12};$$

7° Dans l'oxydation d'acides non saturés au moyen du permanganate de potassium (Döbner). Exemples :

L'*acide cinnaménylacrylique*, $C^{22}H^{10}O^4$:

$$C^{22}H^{10}O^4 + 4O^2 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^2 + C^8H^6O^{12};$$

L'*acide pipérique*, $C^{24}H^{10}O^8$:

$$C^{24}H^{10}O^8 + 4O^2 + H^2O^2 = C^{16}H^6O^6 + C^8H^6O^{12};$$

L'*acide sorbique*, $C^{12}H^8O^4$, qui donne lieu à la production d'aldéhyde ordinaire, d'acide oxalique, d'acide carbonique et d'acide racémique.

Pour le préparer, on chauffe en vase clos, à 175 degrés, l'acide tartrique ordinaire avec la dixième partie de son poids d'eau. Par le refroidissement, l'acide racémique, peu soluble, se sépare en premier lieu; on le purifie par des cristallisations répétées dans l'eau (Jungfleisch).

Il est en prismes volumineux, efflorescents, sans action sur la lumière polarisée ; il fond à 200-202 degrés (Döbner), alors que l'acide tartrique droit fond à 135 degrés, et l'acide tartrique inactif à 139 degrés; sa densité est de 1,69 (Buignet). Il exige pour se dissoudre 5,7 parties d'eau à 15 degrés (Walchner), 4,84 parties d'eau à 20 degrés (Horneman). Il se dissout à la température ordinaire dans 48 parties d'alcool d'une densité de 0,89. En se dissolvant dans l'eau, il absorbe — $13^{Cal},8$, et l'acide desséché — $10^{Cal},84$ (B. et J.).

Sous l'influence de la chaleur, il se comporte comme l'acide tartrique, donnant d'abord des anhydrides, puis des acides pyrogénés.

RACÉMATES.

Ils se préparent facilement, comme les tartrates ordinaires, mais ils en diffèrent par leurs cristaux qui ne sont point hémiédriques et par leur eau de cristallisation. On peut les considérer comme des sels doubles, formés par les tartrates droits et gauches. Quelques-uns d'entre eux, amenés à l'état de cristallisation, se séparent en tartrate droite et en tartrate gauche, comme dans le cas du racémate de soude et d'ammoniaque, du racémate de potassium et de sodium, du racémate de potasse et d'ammoniaque (Sceacchi).

La solution aqueuse d'acide racémique, qui est très acide, décompose facilement les carbonates, tandis que la solution alcoolique est sans action sur ces sels.

Le racémate calcique est peu soluble, même dans les liqueurs faiblement acides; l'acide libre détermine, en effet, dans les solutions de chlorure, de nitrate ou de sulfate de calcium, un précipité cristallin, soluble dans l'acide chlorhydrique, mais qui n'apparaît immédiatement qu'en présence de l'ammoniaque. Or les acides tartriques droit et gauche ne précipitent les sels calciques qu'après avoir été neutralisés par les bases, et le précipité ne se dissout que dans l'acide chlorhydrique.

Le *racémate acide d'ammonium*, $C^8H^5(AzH^4)O^{12}$, est une poudre cristalline, qu'on obtient en neutralisant 1 partie d'acide racémique par l'ammoniaque et en ajoutant 1 partie du même acide.

A chaud, le sel cristallise en aiguilles ou en lamelles; par un refroidissement lent, il se dépose des prismes clinorhombiques.

Il se dissout à 20 degrés dans 100 parties d'eau, mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante et dans les acides minéraux; il est insoluble dans l'alcool, inaltérable à 100 degrés (Fresenius).

Le *sel neutre*, $C^8H^4(AzH^4)^2O^{12}$, obtenu en évaporant lentement avec solution d'acide racémique saturée par l'ammoniaque, est en prismes orthorhombiques, qui se ternissent à l'air, plus rapidement à chaud, en perdant de l'ammoniaque. Il est très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool (E.).

Le *racémate acide de potassium*, $C^8H^5KO^{12}$, qui se prépare comme le sel acide d'ammonium, est pulvérulent, cristallin ou en tables quadrilatères, qui exigent pour se dissoudre 180 parties d'eau à 19 degrés, 139 parties d'eau à 25 degrés et 14,3 parties d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool, soluble dans les acides minéraux (F.).

Le *sel neutre*, $C^8H^4K^2O^{12} + 4H^2O^2$, se dépose à l'évaporation lente en tables hexagonales, appartenant au système orthorhombique d'après Pasteur, au système clinorhombique d'après Lang. Il perd son eau à 100 degrés et résiste à une température de 200 degrés. Il est à peine soluble dans l'alcool, soluble dans 0,97 d'eau à 25 degrés (F.).

Le *racémate d'ammonium et de potassium*, obtenu en saturant par l'ammoniaque le racémate acide de potassium, cristallise en aiguilles striées longitudinalement, appartenant au type orthorhombique et isomorphes avec les cristaux des racémates neutres d'ammonium et de potassium (P.).

Le *sel acide de sodium*, $C^{16}H^{10}Na^2O^{24}+2H^2O^2$, se prépare en précipitant par l'alcool un soluté concentré contenant des quantités équimoléculaires de sel neutre et d'acide racémique; on le fait cristalliser dans l'eau bouillante. Il est en prismes striés, clinorhombiques, très solubles dans l'eau bouillante, solubles dans 11,3 parties d'eau à 19 degrés, insolubles dans l'alcool. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *racémate neutre de sodium*, $C^8H^4Na^2O^{12}$, obtenu avec le carbonate sodique, est en prismes anhydres, orthorhombiques, insolubles dans l'alcool, solubles dans 2,63 parties d'eau à 25 degrés (F.).

Les *sels doubles de sodium et d'ammonium*, *de sodium et de potassium* ne peuvent exister qu'en solution; à la cristallisation, ils se dédoublent en tartrates droits et en tartrates gauches.

Le *racémate de strontium*, $C^{16}H^8Sr^4O^{24}+8H^2O^2$, se prépare à l'état cristallin avec l'acide racémique et le nitrate ou mieux l'acétate de strontium. Il perd son eau de cristallisation à 200 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud; sa solution chlorhydrique est immédiatement précipitée par l'ammoniaque; il est insoluble dans l'acide acétique, soluble dans l'acide racémique, les nitrate, chlorhydrate et succinate d'ammonium, surtout à chaud, et les solutés se troublent par le refroidissement.

Le *racémate de thallium*, $C^{16}H^8Tl^4O^{24}$, est dimorphe, en prismes incolores, clinorhombiques, ayant la même densité et la même solubilité (Lamy).

Le *racémate de calcium*, $C^{16}H^8Ca^4O^{24}+8H^2O^2$, préparé avec l'acide libre et l'eau de chaux, est en flocons blancs, amorphes, devenant rapidement cristallins. Il est formé de fines aiguilles ou de lamelles qui perdent leur eau de cristallisation à 200 degrés. Il se dissout à peine dans l'eau, facilement dans l'acide chlorhydrique, mais non dans les acides acétique et racémique; sa solution potassique se prend en gelée lorsqu'on la chauffe.

Le *racémate de magnésium*, $C^{16}H^8Mg^4O^{24}+10H^2O^2$, se prépare en dissolvant du carbonate de magnésium dans une solution bouillante d'acide racémique. Par le refroidissement, il se dépose de petits prismes orthorhombiques, qui s'effleurissent à l'air, ils perdent huit molécules d'eau à 100 degrés, et le reste à 200 degrés. 1 partie se dissout dans 120 parties d'eau à 19 degrés et dans beaucoup moins d'eau bouillante; les acides minéraux augmentent beaucoup sa solubilité, alors que l'acide acétique n'a pas d'action sensible; il est insoluble dans l'alcool.

La potasse le dissout et la solution se prend à chaud en gelée, pour redevenir transparente par le refroidissement; l'ammoniaque, au contraire, donne, avec sa solution, un précipité basique.

Le *racémate de zinc* prend naissance lorsqu'on dissout du zinc dans un soluté d'acide racémique; à l'évaporation, il se dépose des aiguilles incolores (Walchner). En versant dans un soluté d'acide libre de l'acétate de zinc, il se

produit un précipité gélatineux, qui se dessèche en une masse blanche, un peu molle, à peine soluble dans l'eau (Werther).

Le *racémate de plomb*, $C^{16}H^{8}Pb^{4}O^{24}$ (à 100 degrés), se prépare en versant goutte à goutte une solution d'acide racémique dans une solution chaude d'acétate de plomb, jusqu'à ce que le précipité reste bien formé ; il se dépose des grains brillants, parfois des cristaux aiguillés. Il est très peu soluble dans l'eau, davantage dans les acides. Lorsqu'il se dépose de sa solution chaude dans l'acide racémique, il renferme de l'eau de cristallisation et décrépite à chaud. Sa densité est de 2,53 à 19 degrés.

Le *racémate cuivreux*, obtenu en faisant digérer à l'abri de l'air de l'oxyde cuivreux dans un soluté racémique, est en prismes incolores, clinorhombiques, assez solubles dans l'eau (Walchner).

Le *racémate cuivrique*, $C^{16}H^{8}Cu^{4}O^{24} + 4H^{2}O^{2}$, se prépare avec l'acide racémique et une solution étendue d'acétate cuivrique. Il est en aiguilles d'un bleu pâle, peu solubles dans l'eau, aisément dans l'acide chlorhydrique (F.). Les racémates alcalins donnent, avec les sels de cuivre, un précipité vert. Une solution chaude et concentrée de sulfate de cuivre et d'acide racémique abandonne au bout de quelque temps des cristaux tabulaires, d'un vert pâle.

Le *racémate cuprico-potassique* se dépose en croûtes amorphes, bleues, peu solubles lorsqu'on sature à chaud par le carbonate de cuivre une solution de racémate acide de potassium (F.).

Le *racémate de cuivre et de sodium*, $C^{16}H^{8}Na^{4}O^{24}.4CuO + 8H^{2}O^{2}$, a été obtenu par Werther en ajoutant avec précaution de l'alcool à une solution saturée de racémate de cuivre dans la soude caustique, de manière à obtenir deux couches qui se diffusent lentement ; le fond du vase se tapisse de tables d'un bleu clair, et il se produit des aiguilles bleu foncé, de même composition, sur la ligne de séparation des deux couches.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, qui ne l'altère pas ; mais, en présence de soude libre, il y a formation à chaud d'oxyde cuivreux.

Avec une solution incomplètement saturée, l'alcool détermine la formation d'octaèdres bleu foncé, contenant 11 pour 100 d'oxyde cuivrique (W.).

Le *racémate d'argent*, $C^{16}H^{8}Ag^{4}O^{24}$, se prépare en versant une solution chaude de racémate acide d'ammonium dans une solution de nitrate d'argent chauffée vers 80 degrés, jusqu'à ce que le précipité commence à devenir permanent. Il se dépose par le refroidissement de belles paillettes brillantes, moins solubles dans l'eau que le tartrate d'argent, exigeant pour se dissoudre 48 parties d'alcool froid d'une densité de 0,809 ; son poids spécifique est de 3,7752 (Liebig et Redtenbacher).

Comme l'acide tartrique, l'acide racémique donne des émétiques avec l'oxyde d'antimoine (Berzelius), l'acide borique (Fresenius), l'hydrate ferrique (F.), etc.

IV

ACIDE TARTRIQUE INACTIF.

Équiv... $C^8H^6O^{12} + H^2O^2$.
Atom... $C^4H^6O^6 + H^2O$.

Syn. — *Acide mésotartrique.*

Il a été découvert par Pasteur en chauffant à 170 degrés le tartrate de cinchonine. On dissout le produit de la réaction dans l'eau, on précipite le tartrate ordinaire par le chlorure de calcium; l'eau mère filtrée donne, après vingt-quatre heures, un précipité de tartrate inactif.

Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on fait bouillir l'acide tartrique ordinaire avec de l'acide chlorhydrique (Dessaignes);

2° Dans l'oxydation de la sorbine, $C^{12}H^{12}O^{12}$ (Dessaignes), de l'érythrite et de la glycérine (Przybytek), du lévulose (Kiliani);

3° En faisant bouillir avec de l'eau de chaux l'acide trichloracétyldibromopropionique (Kékulé, O. Strecker) :

$$C^{10}H^3Cl^3Br^2O^6 + 3H^2O^2 = C^2HCl^3 + 2HBr + C^8H^6O^{12};$$

4° Lorsqu'on décompose l'acide dibromosuccinique par l'oxyde d'argent, ou l'acide diamidosuccinique par l'acide nitreux (Lehrfeld);

5° En oxydant l'acide maléique, $C^8H^4O^8$, au moyen du permanganate de potassium (Kékulé) :

$$C^8H^4O^8 + O^2 + H^2O^2 = C^8H^4O^{12};$$

6° En oxydant le phénol au moyen du permanganate de potassium (Döbner). Le rendement en sel de calcium n'est guère que de 10 pour 100 du phénol employé, une grande partie étant transformée en acide oxalique et surtout en acide carbonique (D.).

L'acide tartrique inactif est de beaucoup le produit prédominant de toutes les synthèses de l'acide tartrique.

Pour le préparer, on opère exactement comme pour l'acide racémique, mais en chauffant seulement en vase clos vers 160 degrés; l'acide racémique formé est séparé en majeure partie par cristallisation, puis l'eau mère est transformée en sel acide de potassium : la crème de tartre et le racémate acide, peu solubles, se déposent, tandis que le tartrate inactif, beaucoup plus soluble, reste dans les eaux mères. On le purifie d'abord par cristallisation, avant de le transformer en sel calcique, qu'on décompose par l'acide sulfurique dilué (Jungfleisch).

Il cristallise plus facilement et plus nettement encore que ses isomères, avec une molécule d'eau de cristallisation. Il est sans action sur la lumière polarisée et il ne se dédouble pas en acides droit et gauche lorsqu'on met un cristal de sel

double de sodium et d'ammonium de l'acide tartrique droit dans une solution saturée du même sel inactif. Il n'exige que 0,8 partie d'eau à 15 degrés pour se dissoudre.

Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés et fond à 139 degrés (Przybytek) ; il s'effleurit dans le vide en perdant lentement de l'eau ; exposé à l'air humide, il reprend son poids primitif. Lorsqu'on dissout dans une petite quantité d'eau l'acide maintenu longtemps à 100 degrés, et qu'on amène promptement à cristallisation, il se forme de gros cristaux anhydres qui ressemblent à ceux de l'acide tartrique ; ces cristaux, redissous dans l'eau, s'hydratent lentement et reproduisent les cristaux ordinaires. Sa dissolution dans l'eau détermine une absorption de chaleur égale à $-5^{Cal},24$ (B. et J.).

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il commence à se décomposer vers 195 degrés et donne les mêmes produits pyrogénés que l'acide tartrique ordinaire (Dessaignes) ; en le maintenant vers 200 degrés, jusqu'à ce que le tiers environ soit décomposé, le résidu renferme de l'acide tartrique (D.).

Les tartrates inactifs cristallisent facilement. Ils ont été étudiés par Dessaignes, Tanatar, Anschütz, Przybytek.

Le *tartrate acide de potassium*, $C^8H^5KO^{12}$, cristallise facilement en fines aiguilles (P.).

Le *sel neutre*, qui est amorphe, est très soluble dans l'eau.

Le *sel double d'ammonium et de potassium* est plus soluble que les sels correspondants des acides tartrique et racémique.

Le *sel neutre de calcium*, $C^8H^4Ca^2O^{12} + 3\,H^2O^2$, s'obtient en cristaux dissymétriques et mesurables lorsqu'on dissout 1 gramme de sel dans 80 centimètres cubes d'eau et qu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution bouillante ; on neutralise par l'acide acétique faible et bouillant, puis on laisse refroidir (Anschütz). Il se dépose alors des petits prismes tricliniques, exigeant 600 parties d'eau bouillante pour se dissoudre ; 100 grammes d'acide acétique à 18 degrés n'en prennent que 0,028, d'après Anschütz et Kékulé, et 0,085 à 100 degrés (P.).

Le *sel de baryum*, $C^8H^4Ba^2O^{12}$ (à 100 degrés), est en cristaux rhombiques, solubles dans l'eau (T.).

Le *sel de zinc*, $C^8H^4Zn^2O^{12} + 2\,H^2O^2$ (à 110 degrés), cristallise en prismes rhombiques, peu solubles dans l'eau (T.).

Le *sel de cadmium*, $C^8H^4Cd^2O^{12}$, est en prismes rhombiques, anhydres à 120 degrés.

Le *sel de plomb*, $C^8H^4Pb^2O^{12} + H^2O^2$, est un précipité blanc, amorphe, perdant vers 100 degrés son eau de cristallisation (P.).

Le *sel d'argent*, $C^8H^4Ag^2O^{12} + H^2O^2$, est un précipité blanc, amorphe, qui se convertit à une douce chaleur en cristaux brillants (D.).

L'acide tartrique inactif se distingue de l'acide racémique en ce que sa solution ne précipite pas le sulfate de calcium ; mais il s'en rapproche en ce que son sel calcique est précipité rapidement par l'ammoniaque de sa solution chlorhydrique.

Il n'est pas précipité par le nitrate d'argent ; son sel neutre d'ammonium, ni

par le sublimé, ni par le nitrate cuivrique, autant de caractères qui le différencient de l'acide tartrique ordinaire.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES TARTRIQUES.

AIGNAN. — Constitution des dissolutions aqueuses d'acide tartrique. *Soc. chim.* [3], VI, 545.
ANSCHUTZ. — Acide tartrique dérivé de l'acide fumarique et sel de chaux des quatre acides tartriques, *Soc. chim.*, XLIV, 486.
ANSCHUTZ et KÉKULÉ. — Transformation de l'acide maléique en acide tartrique. *Soc. chim.*, XXXVI, 361.
ARNDTSEN. — Variabilité du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], LIV, 412.
ARPPE. — Anilides tartriques. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIV, 243.
AUBET et RAMDOHR. — Séparation de l'oxyde de cadmium de l'oxyde de zinc. *An. chim. et phys.* [3], LII, 109.
BALLO. — Réduction de l'acide tartrique : acide iso-arabique. *Soc. chim.* [3], III, 723.
BERTHELOT. — Acide mannitartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVII, 330.
— Combinaisons de l'acide tartrique avec les matières sucrées. *Ibid.*, LIV, 74.
— Recherches calorimétriques. *Ibid.* [4], XXX, 512; XXXI, 458.
— Chaleur dégagée avec les bases. *Ibid.* [4], XXIX, 326.
BERTHELOT et FLEURIEU. — Dosage de l'acide tartrique dans les vins. *Ann. chim. et phys.* [4], V, 178.
BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES. — Action de la chaleur en vase clos sur l'acide tartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXV, 407.
BERZELIUS. — Composition des acides tartrique et racémique. *Ann. chim. et phys.*, XXXI, 113 (1831).
BIOT. — Pouvoir rotatoire de l'acide tartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], X, 385.
— Acide tartrique et acide borique. *Ibid.*, XI, 83.
— Action rotatoire des acides tartriques. *Ibid.*, XXVIII, 99, 351; XXIX, 35, 45, 341.
— Propriétés des acides lévo- et dextrotartriques. *Ibid.* [3], XXXIII, 417; XXXVI, 264; LIX, 299.
— Recherches de mécanique chimique : acide tartrique. *Ibid.* [3], LIX, 207.
BLAREZ. — Sur la solubilité du bitartrate de potassium. *Soc. chim.*, VI, 179.
BÖTTINGER. — Distillation sèche de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XXVII, 26.
BOUCHAROAT (G.). — Transformation de l'acide tartrique en acides glycollique et pyruvique *Soc. chim.*, XXXIV, 495.
BOURGOIN. — Électrolyse de l'acide tartrique et des tartrates. *Ann. chim. et phys.* [4], XIV, 214.
— Sur la solubilité de quelques acides organiques dans l'alcool et dans l'éther. *Soc. chim.*, XXIX, 242.
— Acétone dipyrotartrique. *Ibid.*, 309.
BRACONNOT. — Sur une modification isomérique de l'acide tartrique. *Ann. chim. et phys.*, XLVIII, 299 (1831).
BRAUN. — Recherches de l'acide tartrique en présence des acides organiques. *Soc. chim.*, XII, 290.
BREMER et VAN HOFF. — Acide succinique dérivé de l'acide tartrique actif. *Soc. chim.*, XXVI, 362.
BUIGNET. — Forme cristalline des tartrates. *Journ. pharm. et chim.* [3], LX, 161, 337.
CARIUS. — Acide tartrique provenant de l'acide trichlorophénomalique. *Soc. chim.*, XII, 53.
CHANCEL. — Solubilité de la crème de tartre dans l'eau. *Journ. pharm. et chim.* [4], I, 348.
CHAPMANN et SMITH. — Distillation de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, VIII, 185.
CLAUS et WIEGLAND. — Oxydation de l'acide tartrique par l'oxyde d'argent ammoniacal. *Soc. chim.*, XXV, 414.
DESCHAMPS. — Acide tartrique dans le *Papaver somniferum*. *Ann. phys. et chim.* [4], I, 457.
DESSAIGNES. — Transformation de l'acide tartrique en acide racémique et en acide tartrique inactif. *Bull. Soc. chim.*, 355 (1863).
— Transformation de l'acide tartrique inactif en acide racémique. *Soc. chim.*, III, 34.
— Acide malique obtenu en désoxydant l'acide tartrique. *Journ. pharm. et chim.* [3], XXXVIII, 274.

Döbner. — Formation d'acide racémique par l'oxydation d'acides non saturés. *Soc. chim.* [3], V, 698.

— Sur la formation de l'acide tartrique inactif par oxydation du phénol au moyen du permanganate. *Soc. chim.*, VII-VIII, 566.

Dumas et Piria. — Mémoire sur les types chimiques. *Ann. chim. et phys.* [3], V, 353.

Fleischer. — Action du permanganate de potassium sur l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XVIII, 129.

Fremy. — Action de la chaleur sur l'acide tartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVIII, 343; XXXI, 329.

Freydl. — Distillation sèche de l'acide tartrique avec la chaux. *Soc. chim.*, XL, 43.

Frisch (Kuno). — Basicité de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, VII, 257.

Fudakowski. — Transformation du lactoglucose en acide tartrique. *Soc. chim.*, XXX, 433.

Genvresse. — Synthèse de l'acide tartrique en partant de l'acide glyoxylique. *Soc. chim.*, VII-VIII, 225.

Geuther et Riemann. — Action de l'acide tartrique sur les acides tartrique et paratartrique. *Soc. chim.*, II, 291.

Gerhardt. — Acide métatartrique. *Traité de chim. organ.*, II, 14.

Grosjean. — Solubilité de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XXXIX, 671.

Hager. — Recherches de l'acide tartrique dans l'acide citrique. *Soc. chim.*, XVI, 370.

Jowanowitsch. — Décomposition de l'acide tartrique en présence de la glycérine. *Soc. chim.*, XLV, 755.

Juette. — Dosage de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, X, 28.

Juette et Pontevès. — Fabrication de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, VIII, 458.

Jungfleisch. — Recherches sur l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XVIII, 2, 201; XIX, 50, 99, 194; XXI, 146; XXIX, 146; XXX, 190; XLI, 214, 222, 226.

Kahlmann. — Fabrication de l'acide tartrique. *Ann. phys. et chim.*, LIV, 397.

Kauder. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XLV, 401.

Kékulé. — Action du brome sur l'acide succinique; acides malique et tartrique. *Ann. chim. et phys.*, XL, 119, 127, 134 [4]; II, 473, 477.

König. — Fermentation de l'acide tartrique par les bactéries. *Soc. chim.*, XXXVII, 94.

Lebel. — Sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XXII, 340.

Lehrfeld. — Formation d'acide tartrique inactif. *Soc. chim.*, XXXVII, 123.

Leidié. — Solubilité des acides tartriques. *Soc. chim.*, XXXIX, 526.

Lidow. — Transformation de l'acide tartrique en acide racémique. *Soc. chim.*, XXXVII, 542.

Liebermann. — Distillation sèche de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XXXVII, 554.

Liebig. — Formation d'acide tartrique avec le sucre et la gomme. *Ann. chim. et phys.* [3], LVIII, 449.

Lippmann. — Acide tartrique dans la betterave. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 764.

Markownikow. — Action de l'eau, à haute pression, sur l'acide tartrique. *Soc. chim.*, VIII, 274.

Martenson. — Dosage de l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux. *Soc. chim.*, XIII, 52.

Méhu. — Tartrate de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque. *Journ. pharm. et chim.* [4], XVIII, 88.

Millon et Reiset. — Mémoire sur les phénomènes chimiques dus au contact. *Ann. phys. et chim.* [3], VIII, 285.

Mohler. — Sur une réaction très sensible de l'acide tartrique. *Soc. chim.* [3], IV, 728.

Muller. — Emploi de la lie des vins. *Soc. chim.*, XXVIII, 58.

Pasteur. — Recherches sur les relations entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire. *Ann. chim. et phys.* [3], XXIV, 442.

— Recherches sur les propriétés des deux acides qui constituent l'acide racémique. *Ann. chim. et phys.*, XXV, 56.

Peclet. — Forme cristalline de l'acide tartrique. *Ann. phys. et chim.*, XXXI, 78 (1826).

Perkin. — Basicité de l'acide tartrique. *Soc. chim.* [4], IX, 122. — *Ann. chim. et phys.*, XI, 494. — Action du chlorure d'acétyle. *Ann. chim. et phys.*, 497.

Procter. — Préparation du tartrate de fer ammoniacal. *Journ. pharm. et chim.* [3], I, 414.

Przibram. — Pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en solution étendue. *Soc. chim.*, XLIX, 354; [3], I, 783; II, 243.

Przybytek. — Sur l'acide mésotartrique et ses sels. *Soc. chim.*, XLII, 322; XLIII, 126.

Rose (Henry). — Influence de l'acide tartrique sur la précipitation de quelques sels. *Ann. chim. et phys.*, XXIII, 356.

Sacc. — Action de la chaleur sur l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XII, 51.

Salzer. — Oxydation de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, L, 538.

Scheele. — Découverte de l'acide tartrique. *Mém. de l'Ac. des sciences de Suède*, 207 (1770).

SCHIFF (Hugo). — Recherches sur l'acide tartrique; acide ditartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIX, 257.
SCHLAGDENHAUFFEN. — Combinaisons de l'acide tartrique avec la glycérine. *Soc. chim.*, XVII, 241, 301. — *Ann. chim. et phys.* [4], XXVI, 139.
SCHMITT. — Transformations de l'acide tartrique en acides malique et succinique. *Ann. chim. et phys.*, LIX, 203.
SCHÖYEN. — Nouvel isomère de l'acide tartrique. *Ann. chim. et phys.* [4], IV, 497.
SENARMONT. — Propriétés optiques de l'acide tartrique et de ses sels. *Soc. chim.* [3], XXXIII, 391.
STADNICKI. — Distillation sèche de l'acide tartrique; acide pyrotritarique. *Soc. chim.*, X, 487.
THENARD. — Sur l'acide tartrique. *Ann. de chim.*, XXXVIII, 30.
VERDET. — Recherches sur les propriétés optiques de l'acide tartrique sous l'influence du magnétisme. *Ann. chim. et phys.*, LXIX, 476.
VILARD. — Préparation de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XXII, 427.
WISLICENUS. — Recherches sur la basicité de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, II, 292.
WITTSTEIN. — Conservation des solutions aqueuses d'acide tartrique. *Soc. chim.*, XXIX, 528.

III

ACIDES $C^{10}H^8O^{12}$.

I

ACIDE ITATARTRIQUE.

Équiv... $C^{10}H^8O^{12}$.
Atom... $C^5H^8O^6$.

Il a été obtenu en 1861 par Kékulé en décomposant par l'oxyde d'argent l'acide itadibromopyrotartrique, $C^{10}H^6Br^2O^8$:

$$C^{10}H^6Br^2O^8 + 2\,AgHO^2 = 2\,AgBr + C^{10}H^8O^{12}.$$

Wilm, puis Morawski ont préparé le même corps en traitant par les alcalis l'acide chloritamalique, $C^{10}H^7ClO^{10}$:

$$C^{10}H^7ClO^{10} + H^2O^2 = HCl + C^{10}H^8O^{12}.$$

Pour le préparer, on chauffe l'acide itadibromopyrotartrique, en solution aqueuse, avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, on filtre, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et on évapore.

Wilm ajoute, par petites portions, à une solution, à 2 pour 100, d'itaconate de sodium, une dissolution d'acide hypochloreux à 1 pour 100, préparé d'après la méthode de Carius, en ayant soin de refroidir et d'opérer dans l'obscurité ; on filtre, on précipite le mercure dissous par l'hydrogène sulfuré et on évapore à sec. On reprend le résidu par l'eau, et on ajoute une solution ammoniacale d'acétate de plomb, ce qui donne lieu à un précipité, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. A l'évaporation, il reste un résidu qu'on traite par le carbonate d'argent pour éliminer les dernières traces de chlore.

L'acide itatartrique est une masse vitreuse, déliquescente (W.), déposant, à la longue, des cristaux (K.). Il se transforme à l'air en un liquide visqueux, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se volatilise sensiblement à 100 degrés dans la vapeur d'eau. Sa solution aqueuse et concentrée, qui est très acide, empêche la précipitation des oxydes de fer et de cuivre par les alcalis. A la distillation sèche, il se dédouble en gaz carbonique et acide pyro-ita-uvique (voy. p. 1650) :

$$C^{10}H^8O^{12} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^8H^6O^6.$$

Les itatartrates, dont quelques-uns sont cristallisables, sont généralement solubles dans l'eau.

Les *sels de potassium* et *de sodium*, tant neutres qu'acides, sont incristallisables (W.).

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^6Ca^2O^{12} + Aq$, s'obtient en neutralisant l'acide par l'eau de chaux. A l'évaporation, il se dépose en masses cristallines, blanches, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^6Ba^2O^{12}$ (à 100 degrés), se prépare avec l'acide libre et l'eau de baryte ; l'alcool donne un précipité blanc, soluble dans l'eau. Il existe un *sel acide* (W.).

Le *sel de zinc*, obtenu au moyen du carbonate de zinc, est une masse vitreuse, amorphe, soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre* présente les mêmes caractères.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^6Pb^2O^{12} + H^2O^2$, se prépare en ajoutant, à chaud, de l'ammoniaque, puis de l'acétate de plomb dans un soluté d'acide libre. Il se précipite d'abord un peu de sel basique, on filtre, et la liqueur laisse déposer au bout de quelque temps, ou par évaporation, des tables monocliniques, peu solubles dans l'eau.

Ce sel caractérise l'acide itatartrique et permet de le distinguer de son isomère, l'acide citramalique ; en effet, le sel de plomb de ce dernier ne cristallise pas et se précipite immédiatement lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb dans un soluté d'acide citramalique ou d'un citramalate alcalin (W.).

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^6Ag^2O^{12}$, est un précipité volumineux, qui prend naissance lorsqu'on verse de l'azotate d'argent dans l'itamalate neutre d'ammonium. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse, à l'ébullition, est réduite avec dépôt d'argent métallique, alors que le citratartrate d'argent, dans les mêmes conditions, n'éprouve aucune altération (W.).

II

ACIDE CITRATARTRIQUE.

Équiv... $C^{10}H^8O^{12}$.
Atom... $C^5H^8O^6$.

Il a été obtenu en 1863 par Carius en décomposant par l'eau de baryte l'acide chlorocitramalique, $C^{10}H^7ClO^{10}$:

$$C^{10}H^7ClO^{10} + H^2O^2 = HCl + C^{10}H^8O^{12}.$$

On arrive au même résultat en chauffant à 150 degrés avec de l'eau l'acide oxycitraconique, $C^{10}H^{6}O^{10}$ (Morawski).

L'oxycitrate de baryum ne s'altère pas à 100 degrés, en présence de l'eau; mais, si on maintient pendant plusieurs heures la température à 120 degrés, la liqueur se trouble et renferme du citratartrate de baryum.

Pour préparer l'acide citratartrique, on chauffe à 110-120 degrés 1 partie d'acide chlorocitramalique avec 10 parties d'eau pendant dix à douze heures.

C'est un corps amorphe, déliquescent, devenant cristallin avec le temps. Les sels alcalins acides sont incristallisables.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{6}Ba^{2}O^{12}$ (à 100 degrés), obtenu par double décomposition, est un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne sous forme d'une poudre cristalline.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{6}Pb^{2}O^{12}$ (à 100 degrés), est un précipité blanc, peu soluble, retenant une molécule d'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent* est soluble dans l'eau bouillante; sa solution ammoniacale est réduite à l'ébullition avec dépôt d'argent métallique.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{10}H^{8}O^{12}$.

CARIUS. — Acides citramalique et citratartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIX, 115.
KÉKULÉ. — Recherches sur les acides organiques : acides itaconique et itatartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXV, 117.
MORAWSKI. — Sur les dérivés non chlorés de l'acide chlorocitramalique. *Soc. chim.*, XXIII, 73.
WILM. — Sur l'acide itatartrique, isomère de l'acide citratartrique. *Soc. chim.*, VIII, 356.

IV

ACIDES $C^{12}H^{10}O^{12}$.

I

ACIDE DIMÉTHYLTARTRIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12} = C^{8}(C^{2}H^{3})^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(O^{4})(O^{4})$.

Atom... $C^{6}H^{10}O^{6} = \begin{matrix} CH^{3}.C(OH).CO^{2}H \\ | \\ CH^{3}.C(OH).CO^{2}H. \end{matrix}$

SYN. — *Acide diméthylracémique.*

En étudiant l'action du zinc sur l'acide pyruvique, Debus a constaté la formation d'acide lactique et d'un autre acide donnant un sel de calcium insoluble dans l'alcool bouillant.

Lorsqu'on fait réagir le zinc en grenaille sur une solution alcoolique d'acide pyruvique, avec ou sans addition d'un peu d'acide chlorhydrique, il ne se dégage pas d'hydrogène au début, et on recueille un mélange de sels de zinc, d'où l'eau froide extrait du pyruvate et de l'éthylidéno-lactate de zinc. Les portions non dissoutes, décomposées par l'hydrogène sulfuré, fournissent un acide sirupeux qu'on transforme en sel acide de potassium, possédant la composition d'un diméthyltartrate acide de potassium, $C^{12}H^9KO^{12}$. La réaction qui donne naissance à l'acide diméthyltartrique est la suivante (Böttinger) :

$$2C^6H^4O^6 + H^2 = C^{12}H^{10}O^{12}.$$

Le diacétyle fixe facilement l'acide cyanhydrique pour se transformer en diacétyldicyanhydrine ou nitrile diméthylparatartrique :

$$C^8H^6O^4 + 2CyH = C^{12}H^8Hz^2O^4.$$

Ce corps est en cristaux dendritiques, hygroscopiques, fusibles vers 110 degrés, très solubles dans l'eau, fort peu dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Traité par l'acide chlorhydrique fumant, il se convertit, après vingt-quatre heures, en acide diméthylparatartrique (Fittig, Daimler et Keller).

Pour le préparer, Böttinger dissout 10 centimètres cubes d'acide pyruvique dans 140 centimètres cubes d'alcool absolu, ajoute de la limaille de zinc, décante la liqueur au bout de trois jours et sépare l'excès de zinc de la couche épaisse du sel qui a pris naissance. On recueille ainsi 7 grammes environ de sel, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré; on évapore la liqueur filtrée, on ajoute de l'eau, puis de l'ammoniaque; on chasse l'excès de ce dernier à l'ébullition et on ajoute du chlorure de calcium; il se fait un précipité de diméthylracémate, dont on isole l'acide à la manière ordinaire.

L'acide diméthylparatartrique est en cristaux incolores, brillants, ayant l'aspect de l'acide paratartrique; il renferme une molécule d'eau de cristallisation qu'il ne perd qu'à 100 degrés. Déshydraté à 100 degrés, il fond à 177-178 degrés (B.), à 178-179 degrés (E. D. et K.), avec un commencement de décomposition; il se volatilise en émettant des vapeurs piquantes, sans laisser de résidu.

Il se dissout à chaud, en moussant, dans l'acide sulfurique concentré; pour peu que ce dernier renferme des traces de pyrogallol, il se développe une magnifique coloration violette, qui disparaît rapidement (B.).

Le *sel acide de potassium*, $C^{12}H^9KO^{12}$, est en tablettes à six pans, fort peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

Le *sel neutre*, $C^{12}H^8K^2O^{12}$, cristallise en aiguilles anhydres, très solubles.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^8Ca^2O^{12} + 3Aq$, est caractéristique : c'est un précipité cristallin, insoluble dans l'eau bouillante et dans l'acide acétique.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^8Ba^2O^{12} + 2H^2O^2$, préparé par double décomposition, se sépare lentement en petites aiguilles qui se groupent en sphéroïdes; il est à peine soluble dans l'eau (F. D. et K.).

Le sel neutre de potassium précipite les sels de zinc, de plomb, de cuivre, d'argent, etc.

Le *sel de magnésium* est soluble, celui de *cuivre* est peu soluble, ceux de *mercure* et de *plomb* sont insolubles.

II

ACIDE ADIPOTARTRIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^6H^{10}O^6$.

On chauffe pendant quelques heures avec de l'eau, vers 150 degrés, l'acide adipique dibromé; le liquide fournit, à l'évaporation, des cristaux incolores, exempts de brome, qui prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^8Br^2O^8 + 2H^2O^2 = 2HBr + C^{12}H^{10}O^{12}.$$

L'acide adipomalique possède une saveur acidule, agréable; il est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup plus dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; par le refroidissement, il se dépose en cristaux réguliers, qui sont des lames maclées suivant leur épaisseur, appartenant au type orthorhombique. Il est sans action sur la lumière polarisée.

Il donne avec l'ammoniaque des sels facilement cristallisables; avec la potasse, un précipité cristallin, analogue à la crème de tartre (Gal et Gay-Lussac).

III

ACIDE DIOXYADIPIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^6H^{10}O^6 = CO^2H.CH^2.CH(OH).CH(OH).CH^2.CO^2H$ (?).

L'anhydride érythrique, $C^8H^6O^4$, s'unit à l'acide cyanhydrique pur, vers 50-60 degrés, pour engendrer le nitrile d'un acide dioxyadipique :

$$C^8H^6O^4 + 2C^2AzH = C^{12}H^8Az^2O^4.$$

Saponifié par la potasse, ce nitrile donne l'acide dioxyadipique correspondant :

$$C^{12}H^8Az^2O^4 + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + C^{12}H^{10}O^{12}.$$

L'acide dioxyadipique, ainsi préparé, est cristallin, sans action sur la lumière polarisée, soluble dans l'alcool, moins dans l'eau, encore moins dans l'éther (Przybytek).

Le *sel de potassium*, $C^{12}H^9KO^{12}$, est cristallin, assez soluble dans l'eau.

Le *sel de cadmium*, $C^{12}H^{8}Cd^{2}O^{12} + 4H^{2}O^{2}$, est en cristaux solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^{8}Pb^{2}O^{12} + 2H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, amorphe, à peine soluble (P.).

L'*acide dioxyadipique* de Limpricht, sans doute isomérique avec le précédent, a été préparé en traitant par l'oxyde d'argent l'acide dibromoadipique dérivé de l'acide hydromuconique, $C^{12}H^{8}O^{8}$.

Liquide sirupeux, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{8}Ba^{2}O^{12} + 4H^{2}O^{2}$ (à 1000 degrés), est une poudre cristalline (L.).

IV

ACIDE DIOXYPROPYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{6} = OH.CH^{2}.CH(OH).CH^{2}.CH(CO^{2}H)^{2}$.

L'acide allylmalonique, $C^{6}H^{3}(C^{6}H^{5})O^{8}$, fournit avec le brome un dibromure, l'acide dibromopropylmalonique, $C^{12}H^{8}Br^{2}O^{8}$, fusible à 120-121 degrés. Traité par l'hydrate de baryte, ce produit d'addition engendre un dioxyadipate de baryum, qu'on sépare du bromure de baryum par dissolution dans l'eau et précipitation du bromure par l'alcool. La solution aqueuse de l'acide libre se transforme à l'évaporation en acide lactonique, $C^{12}H^{8}O^{10}$; ce dernier reproduit son générateur lorsqu'on le traite à chaud par l'eau de baryte.

Neutralisé par le carbonate de baryum, l'anhydride donne un sel amorphe qui a pour formule $C^{12}H^{7}BaO^{10}$ (Hjelt).

V

ACIDE DIGLYCOLÉTHYLÉNIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{6} = CO^{2}H.CH^{2}.O.C^{2}H^{4}.O.CH^{2}.CO^{2}H$.

Il a été trouvé par Wurtz en 1863 en oxydant l'alcool triéthylénique par l'acide nitrique d'une densité de 1,42. On chauffe doucement, et lorsque le dégagement gazeux est terminé, on évapore la liqueur au bain-marie à siccité; on reprend le résidu par une nouvelle quantité d'acide nitrique et on évapore de nouveau, ce qui fournit une masse cristalline, qu'on dissout dans beaucoup d'eau, avant de la neutraliser par la chaux; on porte à l'ébullition et on filtre. A l'évaporation, la liqueur filtrée laisse d'abord déposer du diglycolate de calcium, provenant sans doute d'un peu d'alcool diéthylénique contenu dans la matière première. En concentrant les eaux mères, le liquide se prend ensuite en une masse d'aiguilles très fines, entrelacées, offrant l'aspect de l'amiante. On purifie ces cristaux par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

C'est un sel de calcium, qu'on transforme en acide libre en passant par le sel d'argent qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide diglycoléthylénique est d'abord sous forme d'un sirop très acide, qui, abandonné longtemps dans le vide sec, finit par se prendre en une masse cristalline.

Le *sel acide de potassium*, $C^{12}H^{9}KO^{12}$, se prépare en partageant une solution de l'acide en deux portions égales, saturant exactement l'une par le carbonate de potassium et ajoutant l'autre partie. Par concentration, il se dépose de petits cristaux lamelleux, assez solubles, possédant une réaction très acide.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{8}Ca^{2}O^{12} + 3H^{2}O^{2}$, est en fines aiguilles, entrelacées les unes dans les autres. Il perd 21 pour 100 de son eau de cristallisation à 100 degrés, et le reste vers 180 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{8}Ag^{2}O^{12}$, préparé par double décomposition, est une poudre cristalline, blanche, peu soluble dans l'eau (W.).

VI

ACIDE DE SCHUTZENBERGER.

Équiv... $C^{12}H^{9}ClO^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{9}ClO^{6}$.

Il résulte de l'action de l'acide hypochloreux en excès sur de l'anhydride acétique et de l'iode. Bouilli avec de l'eau de baryte, il donne du chlorure de baryum et un acide sirupeux qui répond à la formule $C^{12}H^{10}O^{14}$.

Il semble aussi se former dans cette réaction un corps ayant pour formule $C^{12}H^{9}IO^{12}$ (S.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{12}H^{10}O^{12}$.

BÖTTINGER. — Action du zinc sur l'acide pyruvique : acide diméthyltartrique. *Soc. chim.*, XXVIII, 81.
— Sur l'acide diméthylracémique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 961.
DAIMLER, KELLER et FITTIG. — Sur l'acide diacétyldicarbonique ou cétipinique : acide diméthylparatartrique. *Soc. chim.* [3], III, 93.
DEBUS. — Transformation de l'acide pyroracémique en acide lactique. *Soc. chim.*, I, 40.
GAL et GAY-LUSSAC. — Homologues des acides tartrique et malique. *Soc. chim.*, XIV, 7.
HJELT. — Transformation de l'acide allylmalonique en acide dioxyadipique. *Soc. chim.*, XXXVI, 359.
LIMPRICHT. — Recherches sur les acides mucique et pyromucique. *Soc. chim.*, XIX, 458.
PRZYBYTEK. — Anhydride érythrique : sa transformation en acide dioxyadipique. *Soc. chim.*, XLII, 328; XLIII, 110.
SCHUTZENBERGER. — Action de l'acide hypochloreux sur l'anhydride acétique. *Jahresb. der Chem.*, 508 (1868).
WURTZ. — Acide diglycoléthylénique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIX, 351.

V

ACIDES $C^{14}H^{12}O^{12}$.

ACIDE QUINIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{12} = C^{14}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})^{4}(O^{4})$.
Atom... $C^{7}H^{12}O^{6} = (OH)^{4}.C^{6}H^{7}.CO^{2}H$.

HISTORIQUE. — PRÉPARATION.

L'acide quinique a été découvert par Hoffmann en 1790. Il a été retrouvé à l'état de sel de chaux par Deschamps, de Lyon; puis, en 1806, Vauquelin l'a isolé de ce sel au moyen de l'acide oxalique et lui a donné le nom d'*acide kinique*.

Il existe dans plusieurs végétaux : le *Quina nova* (Hlasiwetz), le *Vaccinium Myrtillus* (Zwenger), le café (Z.), le foin des prairies (Loew); Stenhouse a signalé sa présence dans les *Ilex*, les *Quercus*, le *Ligustrum vulgare*, l'*Ulmus campestris*, le *Fraxinus excelsior*, l'*Hedera helix*, le *Cyclopia latifolia*. Il a été étudié par plusieurs chimistes : Baup, Henry et Plisson, Pelletier et Caventou, Liebig, Wöhler, Woskresensky, Stenhouse, Zwenger, Hesse, Lautermann, Graebe, Stædeler, Fittig et Hillebrand, Gundelach, etc. On a proposé de le représenter par le schéma atomique suivant :

$CH.CO^{2}H$
$H^{2}C$ — CH(OH)
(OH)HC — CH(OH)
CH(OH)

Fig. 378.

Pour le préparer, Baup fait un macéré de quinquina jaune dans de l'eau, précipite par un lait de chaux la quinine brute dissoute, ajoute une nouvelle quantité de lait de chaux, ce qui fournit un second dépôt qu'on rejette. Par concentration, la liqueur filtrée, débarrassée de l'excès de chaux par l'acide sulfurique, est amenée à l'état sirupeux; elle se prend par le froid en une masse cristalline, qu'on purifie par deux ou trois cristallisations, en présence d'un peu de noir lavé.

Pelletier et Caventou reprennent par l'eau l'extrait alcoolique de quinquina, ajoutent un excès de magnésie et font bouillir le tout pendant quinze minutes, jusqu'à ce que la liqueur n'ait plus qu'une teinte jaune; la liqueur est filtrée après refroidissement, on ajoute alors de la chaux pour précipiter la magnésie,

on enlève l'excès de chaux par l'acide carbonique et on évapore à cristallisation; on précipite la chaux par une quantité calculée d'acide oxalique. On peut aussi passer par le sel de plomb, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

Pour le retirer de l'airelle myrtille, on épuise la plante à l'ébullition avec de l'eau de chaux; on concentre et on précipite le sel calcique par l'alcool. On reprend le précipité par l'eau, on acidule avec de l'acide acétique et on ajoute un peu d'acétate neutre de plomb pour séparer quelques impuretés; on enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré; la liqueur filtrée fournit à l'évaporation lente une abondante cristallisation de quinate de chaux (Zwenger).

PROPRIÉTÉS.

L'acide quinique cristallise en prismes monocliniques, d'une densité de 1,637 à 8°,5 (H. et P.); il fond à 161°,6 (Hesse). Il est soluble dans 2,5 parties d'eau à 9 degrés (H. et P.), beaucoup moins soluble dans l'alcool fort, à peine dans l'éther; il est inodore, à saveur franchement acide. La solution aqueuse dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée (H.) :

$$[\alpha]_j = -43°,9.$$

Chauffé à 220-250 degrés, il se convertit en *quinide*, $C^{14}H^{10}O^{10}$. A une température plus élevée, il se boursoufle, noircit, répand une fumée blanche et piquante, donne dans le récipient un liquide très acide, qui abandonne par concentration des cristaux d'*acide pyro-quinique* (P. et C.). D'après Wöhler, il se forme de l'hydroquinon, avec un peu de phénol, de benzine et d'acide benzoïque :

$$C^{14}H^{12}O^{12} = C^2O^2 + 3H^2O^2 + C^{12}H^6O^4.$$

Le brome, ajouté à sa solution aqueuse, le convertit en acide protocatéchique, $C^{14}H^6O^8$; l'acide sulfurique, en acide disulfohydroquinonique, $C^{12}H^6S^2O^8$; l'acide phosphorique, en acide phosphohydroquinonique; dans les deux derniers cas, il se dégage de l'oxyde de carbone. Avec l'oxyde puce de plomb, il y a formation d'eau, d'acide carbonique et d'hydroquinon, $C^{12}H^6O^4$, tandis que l'acide nitrique ne fournit guère que de l'acide oxalique (H.). L'acide quinique, ainsi que ses sels, donne du quinon, $C^{12}H^4O^4$, avec l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, réaction fort sensible qui a permis à Stenhouse de le caractériser dans plusieurs végétaux. Distillé avec l'acide sulfurique, le peroxyde de manganèse et le chlorure de sodium, ou traité à l'ébullition par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, il engendre les dérivés chlorés du quinon. Chauffé pendant deux ou trois heures à 115-120 degrés, avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, il se transforme en acide benzoïque (Lautemann) :

$$C^{14}H^{12}O^{12} + 2HI = I^2 + 4H^2O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

Avec l'acide bromhydrique fumant, vers 130 degrés, on obtient de l'acide protocatéchique et beaucoup d'acide benzoïque (Fittig et Hillebrand) :

$$2C^{14}H^{12}O^{12} = 6H^2O^2 + C^{14}H^6O^8 + C^{14}H^6O^4.$$

Il se forme, en outre, un peu d'hydroquinon et de p-bromophénol.

La potasse et la soude en fusion fournissent surtout de l'acide protocatéchique.

L'acide chlorhydrique concentré le dissout à chaud sans l'altérer; mais vers 140-150 degrés, il se fait un dépôt de charbon, de l'acide carbonique, de l'hydroquinon et de l'acide p-oxybenzoïque :

$$2C^{14}H^{12}O^{12} = C^2 + C^2O^4 + 6H^2O^2 + 2C^{12}H^6O^4;$$
$$C^{14}H^{12}O^{12} = 3H^2O^2 + C^{14}H^6O^6.$$

Dans cette réaction, on n'observe ni acide benzoïque, ni acide protocatéchique (Hesse).

Lorsqu'on évapore des solutions aqueuses d'acide quinique, une portion de ce dernier se dépose parfois à l'état amorphe; il suffit de quelques traces d'impuretés pour obtenir ce résultat. Contrairement à l'opinion de Baup, l'acide cristallisé est toujours anhydre.

Abandonnée à l'air, une solution de quinate calcique contenant des sels nutritifs et un peu de matière azotée, fermente, prend une teinte brune et ne renferme plus que de l'acide protocatéchique au bout de quelques semaines. A l'abri de l'air, il se fait d'abord de l'acide propionique :

$$C^{14}H^{12}O^{12} = C^2O^4 + 2C^6H^6O^4;$$

puis cet acide disparaît par oxydation pour faire place à de l'acide formique et à de l'acide acétique (Lœw).

Ingéré dans l'économie, l'acide quinique est ramené à l'état d'acide benzoïque, lequel est éliminé à l'état d'acide hippurique (Lautemann).

QUINATES.

L'acide quinique est monobasique et probablement tétraphénolique. Toutefois, d'après le mode de formation de ses éthers, Menschutkin admet que c'est un acide-alcool plutôt qu'un acide-phénol.

La plupart des quinates sont cristallisables, hydratés, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, retenant encore à 100 degrés de l'eau de cristallisation. Comme l'acide tartrique, cet acide empêche la précipitation des oxydes métalliques par les alcalis.

Les quinates ont été étudiés par Baup, Henry et Plisson, Hesse, Zwenger et Siëbert, Gundelach, Woskresensky.

Le *sel d'ammonium* est déliquescent et peu stable, car il perd de l'ammoniaque à l'évaporation et la solution devient acide (H. et P.).

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^{11}NaO^{12}+2H^2O^2$, se dépose à l'évaporation spontanée en gros cristaux orthorhombiques (Clemm), solubles dans la moitié de leur poids d'eau à 15 degrés (B.).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{11}CaO^{12}+5H^2O^2$, est en lamelles rhombiques, solubles dans 6 parties d'eau à 16 degrés (B.). Il existe dans plusieurs végétaux, notamment dans les quinquinas.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{11}BaO^{12}+3H^2O^2$, cristallise en dodécaèdres formés par la réunion de deux pyramides aiguës; il est très soluble dans l'eau, à peine dans l'alcool.

Le *sel de strontium*, $C^{14}H^{11}SrO^{12}+5H^2O^2$, ressemble au sel de calcium. Il est en tables efflorescentes, solubles dans 2 parties d'eau, à 12 degrés.

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^{11}MgO^{12}+3H^2O^2$, est très soluble dans l'eau.

Le *sel de cadmium*, $C^{14}H^{11}CdO^{12}$, est en petites aiguilles incolores, inaltérables à 180 degrés, solubles dans 230 parties d'eau froide (C.).

Le *sel neutre de plomb*, $C^{14}H^{11}PbO^{12}+H^2O^2$, est en aiguilles à la fois solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel basique*, $C^{14}H^8Pb^4O^{12}$, préparé avec le sous-acétate de plomb, est un précipité blanc, volumineux, insoluble dans l'eau, même à chaud.

Le *sel neutre de cuivre*, $C^{14}H^{11}CuO^{12}$, se prépare au moyen de l'acide libre et du carbonate de cuivre ou de l'oxyde cuivrique, en ayant soin d'opérer en présence d'un excès d'acide. Par le refroidissement, ou à l'évaporation spontanée, il se dépose des aiguilles efflorescentes, d'un bleu pâle. Il renferme de l'eau de cristallisation.

Liebig prépare ce sel en décomposant exactement par le sulfate de cuivre une solution étendue de quinate de baryum et ajoutant à la solution de l'eau de baryte en quantité à peine suffisante pour qu'elle se trouble. A l'évaporation, il se dépose de petits cristaux brillants, d'un beau vert, inaltérables à l'air. Il exige 1150 à 1200 parties d'eau pour se dissoudre à 18 degrés; il est plus soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement à l'état cristallin (B.).

Le *sel de nickel*, $C^{14}H^{11}NiO^{12}+5Aq$, cristallise difficilement. Il est efflorescent et jaunit à l'air.

Le *sel de cobalt*, $C^{14}H^{11}CoO^{12}+5Aq$, se sépare de sa solution concentrée en petits grains rouges qui s'effleurissent à l'air. Séchés dans un courant d'air sec, ils perdent leur eau de cristallisation et leur coloration vire au bleu rougeâtre.

Le *sel de manganèse*, $C^{14}H^{11}MnO^{12}$, cristallise en lames roses, solubles dans 200 parties d'eau froide (C.).

Le *sel ferrique* est sous forme d'une masse jaune rougeâtre, gommeuse, soluble dans l'eau.

Le *quinate basique*, obtenu avec le perchlorure de fer et un quinate soluble, se dépose en lamelles microscopiques, d'un jaune de chrome, ne perdant rien de leur poids à 100 degrés et se décomposant à 170 degrés (Hesse).

Le *quinate d'argent*, $C^{14}H^{11}AgO^{12}$, se prépare en saturant une solution

étendue d'acide libre par le carbonate d'argent; à l'évaporation, il se dépose des cristaux mamelonnés, blancs, noircissant à la lumière. En ajoutant de l'azotate d'argent dans un quinate soluble, le mélange noircit et il se sépare de l'argent métallique.

Le *quinate de cinchonine* est en prismes courts, brillants, tronqués obliquement, hydratés, inaltérables à l'air. Il est soluble dans la moitié environ de son poids d'eau à 150 degrés, et partiellement dissocié par l'alcool (B.).

Le *quinate de quinine* est soluble dans 3,5 parties d'eau à 11 degrés et dans 8 parties d'alcool à 88 degrés pour la même température (B.).

L'*éther tétracétylé*, $C^4H^4[4\,C^4H^2O^2(C^{14}H^{12}O^{12})]$, a été préparé par Fittig et Hillebrand en chauffant au réfrigérant ascendant un mélange d'anhydride acétique et d'éther quinique; après avoir enlevé l'excès d'anhydride, il reste une masse solide qu'on fait cristalliser dans l'eau, puis dans l'éther. Ce dernier donne de magnifiques cristaux, transparents, hémiédriques, appartenant au type orthorhombique. Il fond à 135 degrés et se sublime sans décomposition. Il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther chaud; une ébullition prolongée avec l'eau le décompose.

Anhydride quinique.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{10}$.
Atom... $C^7H^{10}O^5$.

Syn. — *Quinide.*

Chauffé à 220-250 degrés, l'acide quinique perd de l'eau et laisse un résidu, qu'on reprend par l'alcool bouillant; à l'évaporation, il reste une masse qu'on fait cristalliser dans l'eau. Ses cristaux sont petits et ressemblent à ceux du sel ammoniac. En présence des bases, ce corps reproduit son générateur (Hesse).

Le *tétracétylquinide*, $C^{30}H^{18}O^{18} = 4\,C^4H^2O^2\,(C^{14}H^{10}O^{10})$, se prépare en chauffant à 170 degrés le corps précédent avec de l'anhydride acétique.

Il cristallise en prismes fusibles à 124 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool. Chauffé avec de l'eau, ou mieux avec les bases, il reproduit ses générateurs.

D'après Erwig et Kœnigs, le quinide ne fournit qu'un dérivé triacétylé, $3\,C^4H^2O^2(C^{14}H^{10}O^{10})$, qu'on obtient en chauffant au réfrigérant ascendant l'acide quinique avec sept à huit fois son poids d'anhydride acétique. Ce dérivé, qui fond à 132 degrés, est peu soluble à froid dans l'eau, l'alcool et l'éther; les alcalis le saponifient à chaud, avec formation de quinates.

A 240 degrés, l'anhydride acétique engendre un isomère, qui possède des propriétés analogues, mais qui s'en distingue par sa forme cristalline et par son point de fusion, situé à 139 degrés.

L'*acide tétracétylquinique*, $4\,C^4H^2O^2\,(C^{14}H^{12}O^{12})$, se prépare au moyen de l'acide quinique, du chlorure de zinc et de l'anhydride acétique.

Il fond à 130-135 degrés; il se dissout aisément dans les dissolvants usuels; ses sels sont solubles dans l'eau.

Le composé de Hesse, fusible à 124 degrés, est un mélange de triacétylquinide et du dérivé tétracétylé (E. et K.).

BIBLIOGRAPHIE

Baup. — Sur l'acide quinique et quelques-unes de ses combinaisons. *Ann. chim. et phys.*, LI, 56 (1832).

Caventou et Pelletier. — Recherches sur les quinquinas. *Ann. chim. et phys.*, XV, 307, 340 (1820).

Clemm. — Acide quinique et ses sels. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CX, 345.

Erwig et Kœnigs. — Dérivés acétylés de l'acide quinique. *Soc. chim.* [3], III, 24.

Fittig et Hillebrand. — Constitution de l'acide quinique. *Soc. chim.*, XXX, 81.

Graebe. — Sur l'acide quinique. *Soc. chim.*, VI, 228.

Gundelach. — Sur un sel double d'acide quinique et d'acide acétique. *Soc. chim.*, XXV, 500.

Henry et Plisson. — Sur l'acide quinique et ses combinaisons avec les bases salifiables. *Ann. chim. et phys.*, XLI, 325 (1829).

Hesse. — Acide quinique, quinon et composés voisins. *Soc. chim.*, XXXV, 269.

Hofmann. — Acide du quinquina. Crell's *Ann.*, II, 314 (1790).

Liebig. — Acide quinique. *Ann. chim. et phys.*, XLVII, 188.

Loew. — Décomposition de l'acide quinique par les Schizomycètes. *Soc. chim.*, XXXVII, 239.

Lautemann. — Transformation de l'acide quinique en acide benzoïque. *Bull. Soc. chim.*, 373 (1863).

Sieberg et Zwenger. — Acide quinique du *Vaccinium Myrtillus. Répert. de chim. pure*, 173 (1861); dans le café. *Ibid.*, 400.

Stenhouse. — Recherches de l'acide quinique dans les végétaux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLIV, 100.

Vauquelin. — Expériences sur les diverses espèces de quinquina. *Ann. chim. et phys.*, LIX, 113, 162.

Woskresensky. — Recherches sur l'acide quinique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXVII, 257.

VI

ACIDES $C^{16}H^{14}O^{12}$.

ACIDE SUBÉROTARTRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^{8}H^{14}O^{6}$.

Syn. — *Acide dioxysubérique.*

L'acide subérique bibromé, $C^{16}H^{12}Br^{2}O^{8}$, se prépare en chauffant à 168 degrés l'acide subérique avec une quantité suffisante de brome. La potasse caustique le saponifie à la manière ordinaire :

$$C^{14}H^{12}Br^{2}O^{8} + 2H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{16}H^{14}O^{12}.$$

Cet acide, séparé au moyen de l'alcool, reste sous la cloche sulfurique sous forme d'une masse incristallisable, donnant avec les bases des sels qui cristallisent difficilement (Gal et Gay-Lussac, *Soc. ch.*, XIV, 10).

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{16}H^{14}O^{12})$, obtenu en traitant à chaud l'acide dibromosubérique par la potasse alcoolique, est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther (Hell).

VII

ACIDES $C^{18}H^{16}O^{12}$.

ACIDE DIOXYDIPROPYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{16}O^{12} = C^6H^2(C^6H^7)^2O^{12}$.
Atom... $C^9H^{16}O^6 = [CH^3.CH(OH).CH^2]^2.C(CO^2H)^2$.

L'anhydride prend naissance lorsqu'on évapore une dissolution d'acide diallylmalonique dans l'acide bromhydrique fumant.

Cet anhydride ou dilactone nonylique, $C^{18}H^{12}O^8$, cristallise en aiguilles fusibles à 105-106 degrés, distillant presque sans décomposition au-dessus de 360 degrés; il est à peine soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; il se dissout sans altération dans les lessives alcalines, d'où les acides le mettent en liberté. Avec l'eau de baryte, on obtient un sel, $C^{18}H^{14}Ba^2O^{12}$, qui se dédouble à l'ébullition en carbonate de baryum et en un corps, $C^{16}H^{14}O^6$, qui est l'anhydride d'un acide $C^{16}H^{16}O^8$.

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution acétique d'acide diallylmalonique, $C^{18}H^{12}O^8$, on obtient un corps dibromé, $C^{18}H^{10}Br^2O^8$, qu'on peut considérer comme le dérivé lactonique de l'acide $C^{18}H^{14}Br^2O^{12}$.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, fusibles à 130 degrés, peu solubles dans l'eau froide, donnant des solutés neutres aux réactifs. Traité par l'eau de baryte, il fournit le sel barytique d'un acide $C^{18}H^{16}O^{16}$, que l'eau bouillante dédouble en carbonate de baryum et en un corps $C^{16}H^{14}O^{10}$ qui est l'anhydride d'un acide $C^{16}H^{16}O^{12}$ (Hjelt, *Soc. ch.*, XXXVIII, 289).

VIII

ACIDES $C^{60}H^{58}O^{12}$.

ACIDE LITHOBILINIQUE.

Équiv... $C^{60}H^{58}O^{12}$.
Atom... $C^{30}H^{58}O^6$.

Acide encore mal connu, trouvé en 1879 par Roster, à côté de l'acide lithofellique, dans certains bézoards d'Orient. Il y existe à l'état de sel de soude, dont on extrait l'acide en passant par le sel de baryum cristallisé.

Il est en cristaux microscopiques, fusibles à 199 degrés; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Il donne avec le sucre la réaction de Pettenkofer; traité à chaud par l'acide chlorhydrique, il se colore en rouge violet (R.).

Le *sel de baryum*, $C^{60}H^{57}BaO^{12} + 3H^{2}O^{2}$, est en cristaux monocliniques, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool (Grattarola).

CHAPITRE III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{12}$ — $C^{2n}H^{2n-6}O^{12}$ ET $C^{2n}H^{2n-8}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{12}$.

I. — Acide dioxymaléique.

Équiv... $C^8H^4O^{12} = C^8(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^4H^4O^6$.

Pour le préparer, on chauffe avec de l'eau, à une température de 150 degrés, le bibromomaléate d'argent :

$$C^8H^2Br^2O^8 + 2H^2O^2 = 2HBr + C^8H^4O^{12}.$$

Le liquide filtré est limpide, incolore, très acide; on le neutralise par l'ammoniaque et on précipite par le nitrate d'argent; on décompose le sel d'argent par l'hydrogène sulfuré (Bourgoin).

L'acide dioxymaléique est en cristaux incolores, à saveur très acide, non désagréable, rappelant celle de l'acide tartrique; il se dissout dans l'eau et dans l'alcool, à peine dans l'éther. Il fixe directement l'hydrogène et le brome, à la manière des acides maléique et oxymaléique.

Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^8H^2Ag^2O^{12}$, est un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque, l'acide azotique et l'acide acétique en grand excès. Il se détruit par la chaleur, sans détoner (Bourgoin, *Soc. ch.*, XXII, 443) (1).

(1) En opérant sur un acide dibromomaléique dérivé par oxydation de l'acide mucobromique, Hendrixson n'a obtenu que de l'acide carbonique et de l'acide acétique :

$$C^8Az^2Br^2O^8 + 2H^2O^2 = 2AgBr + 2AgBr + 2^2O^4O + C^4H^5O^4.$$

J'ai obtenu l'acide dioxymaléique en quantité suffisante pour le caractériser, et je maintiens mes conclusions. Quant à l'acide oxymaléique, $C^8H^4O^{10}$, que Scherks n'a pu reproduire, je suis moins affirmatif, ne l'ayant obtenu qu'en faible quantité. Toutefois, l'analyse de l'oxymaléate d'argent est satisfaisante : 0,247 ont donné 0,154 d'argent métallique et la théorie exige précisément 0,154 (Bourgoin).

L'acide dioxymaléique est isomérique avec les acides formyltricarbonique et éthényltricarbonique, qui sont des acides tribasiques à fonction simple.

BIBLIOGRAPHIE

Bourgoin. — Préparation et propriétés de l'acide oxymaléique. *Soc. chim.*, XIX, 482.
— Préparation et propriétés de l'acide dioxymaléique. *Ibid.*, XXII, 443.
Hendrixson. — Acide dioxymaléique. *Soc. chim.* [3], IV, 736.
Scherks. — Sur l'acide oxymaléique. *Soc. chim.*, XLIII, 635.
— Acides oxymaléique et oxycitraconique. *Ibid.*, XLV, 449.

II. — Acide tartrophtalique.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{12} = C^{16}H^{8}(H^{2}O^{2})^{2}(O^{4})(O^{4}) + 2H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{12}O^{6} + 2H^{2}O$.

Obtenu par Baeyer en chauffant l'acide bromomalophtalique avec de l'eau de baryte :

$$C^{16}H^{11}BrO^{10} + H^{2}O^{2} = HBr + C^{16}H^{12}O^{12}.$$

Il cristallise dans l'eau en beaux prismes, très solubles, décomposables à leur point de fusion ; il distille à une température élevée, en laissant un faible résidu.

Le *sel de baryum* se dépose à froid en lames minces, et à chaud en prismes grenus, solubles dans l'acide acétique et dans une grande quantité d'eau.

Le *sel de calcium* est un précipité cristallin.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^{10}Pb^{2}O^{12} + H^{2}O^{2}$, cristallise en fines aiguilles concentriques, peu solubles dans l'eau (*Soc. ch.*, XV, 270).

III. — Acide cantharidique.

Équiv... $C^{20}H^{16}O^{12}$.
Atom... $C^{10}H^{16}O^{6}$.

Il n'existe pas à l'état libre. Les sels prennent naissance lorsqu'on fait bouillir la cantharidine, $C^{20}H^{12}O^{8}$, avec les bases fortes :

$$C^{20}H^{12}O^{8} + 2KHO^{2} = C^{20}H^{14}K^{2}O^{12}.$$

Traités par les acides minéraux, les cantharidates reproduisent la cantharidine. Ce sont des sels bibasiques, généralement hydratés et cristallisables. Ils sont vésicants, comme la cantharidine (Dragendorff et Masing, *Soc. ch.*, VIII, 444).

Le *sel d'ammonium*, $C^{20}H^{14}(AzH^{4})^{2}O^{12}$, se prépare par double décomposition, ou en dissolvant à 40-50 degrés la cantharidine dans un excès d'ammoniaque.

A l'évaporation, il reste une masse blanche, peu soluble dans l'eau; tandis que la solution aqueuse bouillante l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles soyeuses. Il perd toute son ammoniaque à 100 degrés.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{14}K^2O^{12} + H^2O^2$, s'obtient en chauffant au bain-marie 10 grammes de cantharidine avec $5^{gr},735$ d'hydrate de potassium et 800 centimètres cubes d'eau. Par concentration, il se dépose des cristaux nacrés, groupés en étoiles. 100 parties d'eau en prennent 4,13 parties à 150 degrés, et 8,87 parties à 100 degrés; l'alcool bouillant n'en dissout que 0,92, et seulement 0,03 à froid; il est à peine soluble dans l'éther et le chloroforme. La réaction est alcaline et son action vésicante est analogue à celle de la cantharidine.

Le *sel de sodium*, $C^{20}H^{14}Na^2O^{12} + H^2O^2$, qui s'obtient comme le précédent, cristallise plus difficilement. Il possède les mêmes caractères.

Le *sel de lithium*, $C^{20}H^{14}Li^2O^{12}$, est peu soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{14}Ba^2O^{12} + Aq$, est à peine soluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'alcool et dans l'éther; il se prépare par double décomposition.

Les *sels de calcium* et *de strontium* sont analogues au précédent.

Le *sel de magnésium*, $C^{20}H^{14}Mg^2O^{12} + 2H^2O^2$, se prépare en chauffant pendant plusieurs heures 1 partie de cantharidine avec 0,25 de magnésie calcinée dans 30 centimètres cubes d'eau. A l'évaporation, il se dépose de longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud.

Le *sel de zinc*, $C^{20}H^{14}Zn^2O^{12} + 2H^2O^2$, présente les mêmes caractères.

Le *sel de cadmium*, $C^{20}H^{14}Cd^2O^{12} + 4H^2O^2$, se prépare par double décomposition. Il est très peu soluble dans l'eau.

Le *sel de cobalt*, $C^{20}H^{14}Co^2O^{12} + H^2O^2$, est un précipité rose pâle, peu soluble.

Le *sel de nickel*, $C^{20}H^{14}Ni^2O^{12} + H^2O^2$, est vert pâle, cristallin, fort peu soluble.

Le *sel de cuivre*, $C^{20}H^{14}Cu^2O^{12} + 3Aq$, est grenu, cristallin. Au microscope, il se présente sous forme de lamelles ou de prismes rhomboïdaux bien formés.

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^{14}Pb^2O^{12} + 3H^2O^2$, est un précipité incolore, cristallin, formé de tables hexagonales.

Le *sel mercureux*, obtenu par double décomposition, est peu stable; d'abord blanc, il devient rapidement gris.

Le *sel de palladium*, $C^{20}H^{14}Pd^2O^{12} + 6H^2O^2$, se forme lorsqu'on ajoute à un sel alcalin une solution aussi neutre que possible de chlorure de palladium. La liqueur se trouble, puis laisse déposer, après vingt-quatre heures, des aiguilles enchevêtrées d'un jaune clair.

Le *sel d'étain*, $C^{20}H^{14}Sn^2O^{12} + 5Aq$, se présente d'abord sous la forme d'un précipité floconneux, qui se transforme peu à peu en aiguilles nacrées.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{14}Ag^2O^{12} + H^2O^2$, est un précipité blanc, floconneux, devenant confusément cristallin (D. et M.).

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{12}$.

I. — Acide valérolactone-dicarbonique.

Équiv... $C^{14}H^8O^{12}$.

$$\text{Atom...}\quad C^7H^8O^6 = \begin{array}{l} CO^2H.CO^2H \\ CH^3.\overset{|}{C}\text{——}\overset{|}{C}H.CH^2 \\ \underset{|}{O}\text{———}\underset{|}{C}O \end{array} = \begin{array}{l} CH^3.C(CO^2H).CH(CO^2H).CH^2.CO. \\ \text{|}\text{————}O\text{————}\text{|} \end{array}$$

Syn. — *βγ-diarboxy-γ-valérolactone.*

En réagissant l'un sur l'autre, les acides pyruvique et succinique fournissent l'acide valérolactone-dicarbonique et l'acide pyrotartrique, puis l'acide diméthyldibutyrolactone-dicarbonique ; mais ces acides lactoniques se dédoublent en gaz carbonique et anhydrides diméthylmaléique (pyrocinchonique) et éthylméthylmaléique :

$$\underbrace{C^{14}H^8O^{12}}_{\text{Ac. valéro-lactone-dicarbonique.}} = C^2O^4 + H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{Anhydride diméthylmaléique.}}$$

En chauffant à 100 degrés un mélange d'anhydride acétique avec les acides pyruvique et succinique, il se dégage de l'acide carbonique pendant plusieurs heures, et il passe à la distillation avec de la vapeur d'eau de l'anhydride pyrocinchonique.

Cet anhydride cristallise dans l'eau en grandes tables fusibles à 95 degrés et distillant à 223 degrés, comme celui de Roser. Sa solution ammoniacale donne avec les solutions de calcium et de baryum des sels lamelleux, anhydres, plus solubles à froid qu'à chaud. Le sel d'argent est un précipité blanc, très peu soluble.

Cet anhydride n'est du reste que le produit final de la réaction ; si l'on ne pousse pas trop loin l'action de la chaleur, on obtient en effet un acide que la chaleur scinde en gaz carbonique, eau et anhydride pyrocinchonique.

Pour préparer cet acide, Rach traite l'acétylsuccinate d'éthyle par l'acide cyanhydrique naissant, obtenu au moyen du cyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique, puis saponifie à froid la cyanhydrine par trois fois son volume d'acide chlorhydrique concentré ; on achève la saponification à l'ébullition avec une lessive de potasse, on neutralise par l'acide acétique et on précipite par l'acétate de plomb. Le précipité, mis en suspension dans l'eau, est décomposé à chaud par l'hydrogène sulfuré, et la solution filtrée abandonne dans le vide un résidu qu'on purifie par cristallisation dans l'éther.

Il cristallise en prismes solubles dans l'eau, fusibles à 168 degrés. C'est un

acide bibasique qui, saturé par les carbonates de baryum et de calcium, fournit des sels amorphes ayant pour formules $C^{14}H^6Ba^2O^{12}$ et $C^{14}H^6Ca^2O^{12}$. A l'ébullition, avec les hydrates de chaux et de baryte, on obtient des sels amorphes, ayant pour composition $C^{14}H^7Ba^3O^{14}$ et $C^{14}H^7Ca^3O^{14}$.

Soumis à la distillation sèche, il commence à se décomposer vers 170 degrés; vers 240 degrés, la décomposition est plus active : il passe de l'eau, du gaz carbonique et un liquide huileux, $C^{12}H^6O^6$, qui cristallise dans l'alcool en grandes lamelles fusibles à 95 degrés :

$$C^{14}H^8O^{12} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{12}H^6O^6.$$

Ce nouveau composé est soluble dans les carbonates alcalins. En traitant sa solution potassique par le nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc, formé de fines aiguilles solubles dans l'eau bouillante, ayant pour formule $C^{12}H^6Ag^2O^8$.

Le *sel barytique*, $C^{12}H^6Ba^2O^8 + Aq$, cristallise en fines aiguilles.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^6Ca^2O^8 + H^2O^2$, se dépose en prismes transparents.

Les sels précédents ne sont pas décomposés par l'acide carbonique, ce qui semble indiquer que le dérivé pyrogéné $C^{12}H^6O^6$ est l'anhydride d'un acide bibasique, et non d'un acide lactonique (Rach).

II. — Acide cinchonique.

Équiv... $C^{14}H^8O^{12}$.

Atom... $C^7H^8O^6 = \begin{matrix} CO^2H.CH.CH^2.CO \\ | \quad\quad | \\ CO^2H.CH.CH^2.O. \end{matrix}$

Il a été découvert par Weidel, en 1874, en enlevant tout l'azote à l'état d'ammoniaque de l'acide cinchoméronique, $C^{14}H^5AzO^8$, ou de l'α-pyridine-tricarbonique, $C^{16}H^5AzO^{12}$:

$$C^{14}H^5AzO^8 + H^2 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{14}H^8O^{12}.$$

A une solution bouillante de 60 grammes de cinchoméronate de sodium dissous dans 2[lit],500 d'eau, on ajoute de l'amalgame de sodium, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque; la solution filtrée est saturée par l'acide sulfurique, évaporée à sec et reprise par l'alcool absolu ; on évapore ce dernier, on sature par le carbonate de baryum, et on précipite par l'acétate de plomb, en évitant un excès de réactif; le sel plombique, bien lavé, est décomposé par l'hydrogène sulfuré; par concentration, on obtient un liquide sirupeux, incolore, qui finit par se prendre en cristaux dans un air sec.

Weidel et J. Hoff opèrent de la manière suivante :

50 grammes d'acide azoté sont dissous dans 1500 grammes d'eau additionnée de 32 grammes de carbonate sodique; on fait bouillir et on ajoute de l'amalgame de sodium, à 4 pour 100, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque.

La liqueur filtrée étant neutralisée par l'acide sulfurique étendu, on la concentre jusqu'à formation de sulfate de soude, on ajoute 28 parties d'acide sulfurique et l'on évapore à sec au bain-marie. Le produit est épuisé par de l'alcool à 96 degrés, qui abandonne à l'évaporation un sirop brunâtre, qu'on purifie dans de l'alcool éthéré pour enlever les dernières traces de matières minérales. Ce produit est séché dans le vide, à 100 degrés, puis redissous dans l'alcool absolu; on ajoute au soluté le double de son poids d'acide sulfurique et on chauffe au bain-marie pendant une heure et demie; on ajoute alors 400 parties de glace et on épuise par l'éther, véhicule qui s'empare de l'éther cinchonique et l'abandonne à l'évaporation sous forme d'un liquide sirupeux, non distillable dans le vide, qu'on saponifie par la baryte bouillante. On décompose le sel barytique par l'acide sulfurique, on élimine l'excés de ce dernier par le carbonate de plomb, puis l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, et on évapore à cristallisation.

Le rendement est presque théorique.

L'acide cinchonique est en cristaux incolores, clinorhombiques, à éclat vitreux, fusibles à 168-169 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, davantage dans l'eau bouillante et dans l'alcool, insoluble dans la benzine. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

A la distillation sèche, il se dédouble en gaz carbonique et anhydride pyrocinchonique ou diméthylmaléique, que l'amalgame de sodium convertit en acide diméthylsuccinique :

$$C^{14}H^{8}O^{12} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{12}H^{6}O^{6}.$$

Réduit par l'acide iodhydrique concentré, à 170-190 degrés, il engendre deux acides butane-tricarboniques isomériques, $C^{14}H^{10}O^{12}$, l'un fusible à 184 degrés, l'autre à 133°,5 (W. et H.).

Chauffé à 190-200 degrés avec une molécule d'éthylate de sodium, il se convertit, comme le produit de réduction de l'acide isonicotianique, en acide oxyéthylsuccinique.

Enfin, soumis à l'oxydation par l'acide chromique, à la température du bain-marie, il donne les acides oxalique, glutarique et oxyéthylsuccinique.

D'après Weidel et Hoff, l'acide cinchonique est un acide lactonique bibasique, qui décompose les carbonates avec formation de sels bibasiques; chauffé avec les hydrates alcalino-terreux, il fixe une molécule d'eau et engendre des sels trimétalliques, $C^{14}H^{7}M^{3}O^{14}$.

Le *sel dibarytique*, $C^{14}H^{6}Ba^{2}O^{12} + 3H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau (W. et H.).

D'après Brix, il peut retenir quatre molécules d'eau : il est alors en lamelles tricliniques, à peine solubles dans l'eau. Son soluté donne avec l'acétate de plomb un précipité soluble dans un excès de réactif, prenant dans l'eau bouillante une consistance emplastique.

Le *sel tribarytique*, $C^{14}H^{7}Ba^{3}O^{14} + 3Aq$, se dépose sous forme d'aiguilles microscopiques, d'un blanc crayeux, groupées sphériquement.

Le *sel dicalcique*, $C^{14}H^6Ca^2O^{12} + 2H^2O^2$, est en petits cristaux vitreux, assez solubles dans l'eau chaude. Ils paraissent appartenir au système clinorhombique.

Le *sel tricalcique*, $C^{14}H^7Ca^3O^{14}$, est une masse gommeuse, transparente, incristallisable.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^6Ag^2O^{12}$, est blanc, pulvérulent.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{14}H^8O^{12})$, est un liquide incolore, huileux, non distillable, même dans le vide.

L'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique d'acide cinchonique fournit un mélange d'éther diéthylique et du dérivé monochloré correspondant (W. et H.).

III. — Acide diacétosuccinique.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{12}$.

Atom... $C^8H^{10}O^6 = \begin{array}{l} C^2H^3O.CH.CO^2H \\ \quad\quad\quad | \\ C^2H^3O.CH.CO^2H. \end{array}$

Obtenu par Rugheimer, à l'état d'éther diéthylique, en faisant réagir l'iode sur l'éther sodacétacétique :

$$2C^4H^4(C^8H^5NaO^6) + 2I = 2NaI + 2C^4H^4(C^{16}H^{10}O^6).$$

Cet éther, qui fond à 78 degrés, est en tablettes rhombiques, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Bouilli avec de l'acide sulfurique dilué, il se décompose en gaz carbonique, alcool, éther pyrotritarique et acide carbopyrotritarique (Harrow).

L'acide libre n'a pas été préparé à l'état libre.

IV. — Acide d'Herrmann.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^8H^{10}O^6$.

Obtenu par Herrmann en saponifiant l'éther succinylsuccinique par une lessive alcaline. On passe par le sel de baryum, puis par le sel plombique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

Il cristallise en tables rhombiques, sublimables, fusibles à 139 degrés.

Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther; sa solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure ferrique.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^8Ba^2O^{12} + 2H^2O^2$, est une masse confusément cristalline.

Le *sel d'argent* est une poudre blanche, amorphe, à peine soluble dans l'eau.

V. — Acide oxycamphoronique.

Équiv... $C^{18}H^{12}O^{12} + H^2O^2$.
Atom... $C^9H^{12}O^6 + H^2O$.

Lorsqu'on chauffe à 130 degrés l'acide camphoronique, $C^{20}H^{14}O^{12}$, avec du brome, il se produit de l'acide bromhydrique et un sirop jaune, qui se dissout en grande partie dans l'eau chaude; en évaporant au bain-marie la solution aqueuse, il se dépose des cristaux brillants, assez volumineux, qu'on purifie par des cristallisations dans l'eau, en présence du noir animal.

L'acide oxycamphoronique cristallise dans le type clinorhombique (Ditscheiner); sa saveur est acidule et agréable; il retient une molécule d'eau, qu'il perd à 100 degrés en devenant opaque. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ce dernier l'enlève à sa solution aqueuse. Il commence à fondre vers 210 degrés et peut distiller sans décomposition. D'après Zepharovich, il est dimorphe.

C'est un acide fort, bibasique, donnant avec le plomb un sel tribasique.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{18}H^{10}K^2O^{12}$ (à 130 degrés), est amorphe, gommeux.

Le *sel acide*, $C^{18}H^{11}KO^{12} + H^2O^2$, est formé de petits cristaux brillants.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{10}Ba^2O^{12} + H^2O^2$, est en lamelles nacrées.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{10}Ca^2O^{12}$ (à 220 degrés), est sous forme d'une masse vitreuse, peu hygroscopique.

Le *sel de plomb*, $C^{18}H^9Pb^3O^{12} + H^2O^2$, obtenu en précipitant l'acide libre par le sous-acétate de plomb, retient encore une molécule d'eau à 120 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{10}Ag^2O^{12}$, est en flocons blancs, assez solubles dans l'eau (K.).

VI. — Acide oxyisocamphoronique.

Équiv... $C^{18}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^9H^{12}O^6$.

Obtenu par Kachler en chauffant à 120-125 degrés l'acide hydroxycamphoronique avec une molécule de brome.

Il fond à 226 degrés et cristallise en tablettes tricliniques (Zepharovich).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{12}$.

Fittig et Parker. — Condensation de l'acide pyruvique avec les acides bibasiques : acide valérolactone-dicarbonique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 390.
Harrow. — Acides pyrotritarique et carbopyrotritarique. *Soc. chim.*, XXXV, 309; XXXVI, 671.
Herrmann. — Sur le succino-succinate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXV, 302.
Hoff et Weidel. — Préparation et propriétés de l'acide cinchonique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 61.
Kachler. — Acide oxycamphoronique. *Soc. chim.*, XVI, 341.

Rach. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'acétylsuccinate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLVII, 406.
Rugheimer. — Recherches sur les dérivés de l'éther sodacétique. *Soc. chim.*, XXIII, 72.
Weidel. — Sur la cinchonine et ses produits d'oxydation : acide cinchonique. *Soc. chim.*, XXII, 564.
Weidel et Brix. — Recherches sur les acides cinchonique et pyrocinchonique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 352.
Weidel et Schmidt. — Acides cinchonique et cinchoméronique. *Soc. chim.*, XXXIV, 182.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{12}$.

I. — Acide oxycoménique.

Équiv... $C^{12}H^4O^{12} + 3H^2O = C^{12}(H^2O^2)^2O^{\cdot}(O^4) + 3H^2O^2$.
Atom... $C^6H^4O^6 + 3H^2O^2 = (OH)^2.C^5HO^2.CO^2H + 3H^2O$.

Il a été préparé par Reibstein en faisant bouillir l'acide bromocoménique avec de l'eau de baryte :

$$C^{12}H^3BrO^{10} + H^2O^2 = HBr + C^{12}H^4O^{12}.$$

On peut remplacer l'eau de baryte par l'acide chlorhydrique dilué (Ost); ou encore oxyder l'acide comènamique, $C^{12}H^5AzO^8$, par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique dilué (Ost).

Il peut cristalliser soit avec trois molécules d'eau, et il est alors en fines et longues aiguilles, ou en petits prismes retenant seulement une molécule d'eau de cristallisation; il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther. Il donne avec le perchlorure de fer une coloration bleue, qui passe au rouge sous l'influence d'un excès de réactif. Chauffé à 150-160 degrés avec de l'ammoniaque concentrée, il engendre de l'acide oxycoménamique, $C^{12}H^5AzO^{10}$, corps qui cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool, à peine dans l'éther, donnant avec le chlorure ferrique une coloration bleue.

Le *sel d'ammonium*, $C^{12}H^3(AzH^4)O^{12}$, est en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'ammoniaque.

Le *sel de potassium*, $C^{12}HK^3O^{12}$, est anhydre lorsqu'on le dessèche sous la cloche sulfurique; il est jaune, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. On le prépare avec la potasse et une solution alcoolique de l'acide libre.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^3BaO^{12} + H^2O^2$, obtenu avec le sel ammoniacal et le chlorure de baryum, est en prismes courts, épais, à peine solubles dans l'eau.

Le *sel basique*, $C^{12}HBr^3O^{12}$, qui se forme en présence d'un excès d'ammoniaque, est sous forme d'un précipité jaune, amorphe (R.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{12}H^4O^{12})$, est en petits prismes, fusibles à 204 degrés; il est peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool chaud. Ses solutions sont colorées en bleu par le chlorure ferrique.

L'*éther diacétyléthylique*, $C^4H^4[2C^4H^2O^2(C^{12}H^4O^{12})]$, s'obtient en chauffant le corps précédent, vers 150 degrés, avec un excès d'anhydride acétique. Il cristallise en aiguilles, fusibles à 75 degrés; il est peu soluble dans l'alcool froid ; ses solutions ne sont pas colorées par le chlorure ferrique.

II. — Acide tannoxylique.

Équiv... $C^{14}H^6O^{12}$.
Atom... $C^7H^6O^6$.

Acide encore mal connu, considéré par Büchner comme le produit de l'oxydation de l'acide gallique sous l'influence des alcalis :

$$C^{14}H^6O^{10} + O^2 = C^{14}H^6O^{12}.$$

On dissout à froid du tanin dans une dissolution moyennement concentrée de potasse et on abandonne le tout au contact de l'air, jusqu'à ce que le liquide ait pris une teinte rouge brun foncé ; on le précipite par l'acétate de plomb et on enlève le tannate plombique au moyen de l'acide acétique chaud. En traitant le résidu insoluble par un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, on obtient un soluté rouge foncé, qui laisse à l'évaporation une masse amorphe, d'un rouge brun.

Le *sel de plomb* est rouge brique, insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'acide acétique bouillant.

III. — Acide chlorodihydroméconique.

Équiv... $C^{14}H^5ClO^{12}$.
Atom... $C^7H^5ClO^6 = OH.C^5H^2ClO(CO^2H)^2$.

Obtenu par Hilsebein en traitant par l'amalgame de sodium une solution aqueuse d'acide chloroméconique ; on acidifie par l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther, on évapore et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

Il cristallise dans l'alcool en prismes clinorhombiques, fondant à 145 degrés, en se décomposant partiellement. Il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse est colorée en vert par le chlorure ferrique.

IV. — Acide succinylsuccinique.

Équiv... $C^{16}H^8O^{12}$.
Atom... $C^8H^8O^6 = \begin{array}{l} CO^2H.CH.CO.CH^2 \\ \quad\quad\;\, | \quad\quad\;\;\, | \\ CH^2CO.CH.CO^2H \end{array}$ (?).

Syn. — *Acide tétrahydroquinondicarbonique.*

L'éther diéthylique correspondant prend naissance lorsqu'on fait réagir le

sodium ou le potassium sur l'éther succinique, en présence de l'alcool (Herrmann) :

$$2[2C^4H^4(C^8H^6O^8)] = 2C^4H^6O^2 + 2C^4H^4(C^{16}H^8O^{12}).$$

Wedel fait réagir l'alcoolate de sodium sur l'éther bromacétacétique :

$$2[C^4H^4(C^8H^5BrO^6)] + 2C^4H^5NaO^2 = 2NaBr + 2C^4H^6O^2 + 2C^4H^4(C^{16}H^8O^{12}).$$

Cet éther fond à 126-127 degrés, et se sublime à la longue en belles aiguilles jaunâtres; sa densité, à 18 degrés, est de 1,4096.

L'acide libre s'obtient en saponifiant à froid l'éther éthylique par une lessive de soude, non en excès; on précipite d'abord par l'acide carbonique, puis par l'acide chlorhydrique.

Il est en fines aiguilles microscopiques, très altérables. Il perd très facilement de l'acide carbonique pour se transformer en tétrahydrure de quinon, $C^{12}H^8O^4$:

$$C^{16}H^8O^{12} = 2C^2O^4 + C^{12}H^8O^4.$$

Ce tétrahydrure, qui cristallise en prismes aplatis, fusibles à 75 degrés, est d'ailleurs le produit final de la saponification de l'éther succino-succinique sous l'influence d'un excès d'alcali (H.).

La solution alcoolique d'acide succino-succinique est colorée en violet par le chlorure ferrique.

V. — Acide pectolactique.

Équiv... $C^{16}H^8O^{12} + 5Aq.$
Atom... $C^8H^8O^6 + \frac{1}{2}2H^2O.$

D'après Boedecker et Struckmann, lorsqu'on oxyde à chaud le sucre de lait avec une lessive de soude, en présence d'un peu d'oxyde de cuivre, il se fait un mélange d'acide pectolactique et d'acide gallactique, ce dernier se formant seul avec un excès d'oxyde de cuivre. On traite la solution neutre, d'abord par l'acétate de plomb pour précipiter l'acide gallactique, puis par le sous-acétate qui précipite l'acide pectolactique.

L'acide pectolactique libre est sous forme d'un liquide sirupeux, qui se dessèche en vernis dans le vide sec, en retenant deux molécules d'eau. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; sa solution aqueuse réduit la liqueur de Fehling, ainsi que la solution ammoniacale d'argent, avec dépôt métallique; neutralisée par l'eau de baryte, elle précipite par l'alcool; neutralisée par l'ammoniaque, elle donne avec l'acétate de fer un précipité rouge brun, hydraté, peu soluble.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^6Ba^2O^{12} + 9Aq$, est blanc, pulvérulent (B. et S.).

Cet acide, qui serait donc bibasique, réclame de nouvelles recherches.

VI. — Acide diconique.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{6}$.

Obtenu par Hergt, en chauffant à 190-200 degrés l'acide citrique ou l'acide aconitique avec de l'acide chlorhydrique concentré :

$$2C^{12}H^{8}O^{14} = 2C^{2}O^{4} + C^{2}O^{2} + 3H^{2}O^{2} + C^{18}H^{10}O^{12}.$$

On ouvre de temps en temps les tubes, on évapore leur contenu au bain-marie, jusqu'à cristallisation; on purifie les cristaux par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

Il est en petits cristaux, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond vers 190-200 degrés, en brunissant et en se sublimant partiellement.

C'est un acide bibasique et triatomique, dont la plupart des sels sont hydratés et solubles dans l'eau, même ceux de zinc et de fer.

VII. — Acides $C^{22}H^{14}O^{12}$.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{12} = C^{22}H^{6}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(O^{4})$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{6} = (OH)^{2}.C^{6}H^{3}.CH^{2}.CH(OH).CH(OH).CH^{2}.CO^{2}H$.

On ne connaît que leurs dérivés méthyléniques, les acides βγ et αβ-dioxypiperhydroniques, $C^{24}H^{14}O^{12}$.

1° *Acide βγ-dioxypiperhydronique.*

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^{6} = CH^{2} < O^{2} > C^{6}H^{3}.C^{4}H^{8}O^{2}.CO^{2}H$.

L'oxydation de l'acide α-hydropipérique (voy. ce mot) par le permanganate de potassium, en solution alcaline, fournit du pipéronal, de l'acide pipéronylique, et un corps neutre, $C^{24}H^{12}O^{10}$, présentant les propriétés d'un oxylactone. A une solution sodique de ce dernier corps, on ajoute vers zéro un petit excès d'acide sulfurique : il se sépare bientôt des cristaux blancs, qu'on purifie par deux cristallisations; ils fondent alors à 123 degrés, en se dédoublant en eau et en anhydride; il en est de même lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau acidulée (Regel).

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^{13}BaO^{12}$, est en granules sphéroïdaux.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{13}AgO^{12}$, est en aiguilles fines, brillantes, partiellement décomposables dans l'eau chaude.

L'*oxypiperhydrolactone*, $C^{24}H^{12}O^{10}$, cristallise dans l'éther en fins prismes;

dans un mélange de chloroforme, et de ligroïne en belles aiguilles qui fondent à 104°,5. Il est peu soluble dans l'éther, assez soluble dans le chloroforme, l'alcool et la benzine, insoluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone (R.).

2° *Acide αβ-dioxypiperhydronique.*

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^{6} = CH^{2} < O^{2} > C^{6}H^{3}.C^{4}H^{8}O^{2}.CO^{2}H$.

Oxydé comme l'acide α, au moyen du permanganate alcalin, l'acide β-hydropipérique fournit deux acides fondant à 165 et à 85 degrés : le premier est un acide dioxypiperhydronique, qui ne donne pas d'anhydride comme son isomère; le second, $C^{20}H^{10}O^{8}$, est l'acide méthylène-hydrocaféique. On évapore la solution filtrée, on l'acidifie par l'acide chlorhydrique et on traite le précipité par le chloroforme, qui enlève le dérivé caféique; on fait cristalliser le résidu à chaud dans beaucoup d'éther.

Il est fort peu soluble dans l'eau froide, l'éther, la benzine et la ligroïne, très soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{13}CaO^{12} + Aq$, se dépose en petits grains à l'évaporation.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{13}AgO^{12}$, est un précipité blanc, qui cristallise sans décomposition en écailles brillantes dans l'eau bouillante (R.).

VIII. — Acide caryophyllique.

Équiv... $C^{40}H^{32}O^{12}$.
Atom... $C^{20}H^{32}O^{6}$.

La caryophylline, $C^{40}H^{32}O^{4}$, découverte par Lodibert et Bonastre dans le girofle des Moluques, est un polymère du camphre (Mylius). Elle se dissout à froid dans l'acide nitrique fumant, puis la solution se prend en une bouillie de cristaux microscopiques. On filtre ces cristaux à la trompe, on les lave à l'acide nitrique faible, on les dissont dans l'ammoniaque et on précipite par l'acide chlorhydrique; le précipité, dissous dans l'alcool, est remis en liberté par une affusion d'eau. Les eaux mères nitriques, étendues d'eau, laissent encore déposer une nouvelle quantité d'acide caryophyllique, ce dernier étant le seul produit de la réaction :

$$C^{40}H^{32}O^{4} + 4O^{2} = C^{40}H^{32}O^{12}.$$

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, les alcalis, l'acide nitrique; sauf ce dernier, tous les autres dissolvants l'abandonnent à l'état amorphe. Les cristaux ont une saveur amère; chauffés vers 205 degrés, ils s'agglutinent sans entrer en fusion.

Le *sel sodique*, $C^{40}H^{30}Na^2O^{12}$, se prépare avec l'acide libre et le carbonate sodique; il en résulte une solution jaune, amère, qu'on reprend par l'alcool pour éliminer l'excès de carbonate alcalin. Il reste au bain-marie une poudre blanche, ténue et amère.

Le *sel de baryum*, $C^{40}H^{30}Ba^2O^{12} + 3Aq$ (à 100 degrés), est un précipité jaunâtre, électrique, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{40}H^{30}Ag^2O^{12}$, est sous forme d'un précipité jaune, amorphe, qui brunit à la dessiccation (M.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{12}$.

BOEDECKER et STRUCKMANN. — Acides pectolactique et gallactique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, C, 281.

BÜCHNER. — Acide tannoxylique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LIII, 369.

DUISBERG. — Transformation de l'acétylacétate d'éthyle en succino-succinate d'éthyle et en hydroquinon. *Soc. chim.*, XXXVIII, 296, 392; XL, 45.

EBERT. — Constitution des éthers succino-succiniques. *Soc. chim.*, XLVI, 355.

HERGT. — Sur l'acide dicouique, dérivé de l'acide citrique. *Journ. für prakt. Chem.* [2], 8, 372.

HERRMANN. — Action des métaux alcalins sur le succinate d'éthyle : acide succino-succinique. *Soc. chim.*, XXV, 302; XXVIII, 271; XXXVIII, 296.

HILSEBEIN. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide méconique. *Soc. chim.*, XLVI, 237.

REGEL. — Oxydation des acides hydropipériques. *Soc. chim.*, XLVIII, 395.

REIBSTEIN. — Acide oxycoménique. *Journ. für prakt. Chem.* [2], 23, 440.

REMSEN. — Action du potassium sur le succinate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXVI, 280.

WEDEL. — Sur quelques dérivés de l'éther acétylacétique. *Soc. chim.*, XLI, 181.

CHAPITRE IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{12}H^{2}O^{12}$.

ACIDE RHODIZONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{2}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{2}O^{6} + C^{6}(O^{2})(O^{2})(OH)^{2}$.

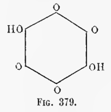


Fig. 379.

Syn. — *Dioxydiquinoyle.*

Ce corps, qui n'est en réalité qu'un diphénol, joue cependant le rôle d'un acide bibasique. On le prépare d'après la méthode de Liebig et de Brodie, en faisant passer un courant d'oxyde de carbone sur du potassium chauffé dans un tube à combustion. Soumise à des lavages prolongés avec l'alcool étendu, la combinaison prend une coloration rouge et on obtient finalement une poudre rougeâtre constituée par du rhodizonate de potassium. Les cristaux graphitiques, dissous dans l'eau, fournissent une liqueur jaune foncé qui, additionnée d'alcool, donne un précipité jaune de rhodizonate de potassium; on obtient ce dernier sous forme de cristaux noirs en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique et en saturant la liqueur par du carbonate de potassium (Benckiser et Nietzki).

L'acide libre n'a pas encore été préparé à l'état de pureté : en soumettant à l'évaporation la solution obtenue en décomposant le sel de baryum par l'acide sulfurique, on obtient des lamelles incolores qui se décomposent pour fournir des cristaux noirs de tétraoxyquinon, $C^{12}H^{4}O^{12}$.

Le *rhodizonate de sodium*, $C^{12}Na^{2}O^{12}$, s'obtient en décomposant le sel de baryum par l'acide sulfurique étendu, et en sursaturant la liqueur filtrée par le carbonate sodique. On obtient un liquide orangé, qui laisse peu à peu déposer des aiguilles à reflets violets, lesquels se transforment peu à peu, au sein de

la liqueur mère, en octaèdres rhombiques, à éclat cantharidé, ressemblant aux cristaux de fuchsine.

Le *rhodizonate de baryum*, $C^{12}Ba^{2}O^{12}$, se prépare en dissolvant le sel potassique dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique : on précipite par le chlorure de baryum, en neutralisant l'excès d'acide par l'acétate sodique. Il se dépose sous forme d'une poudre rouge aurore.

En évaporant des dissolutions alcalines d'acide rhodizonique ou de tétraoxyquinon, l'air agit en oxydant énergiquement les molécules, et on obtient un corps d'une autre série, l'acide croconique, $C^{10}H^{2}O^{10}$, ou un multiple qui, par réduction, ne fournit plus d'hexa-oxybenzine.

Pour expliquer la formation des dérivés benzéniques en partant du potassium et de l'oxyde de carbone, on peut admettre qu'il se forme d'abord un produit de condensation : l'hexa-oxybenzine potassique, $C^{12}K^{6}O^{12}$; ce corps, sous l'influence oxydante de l'air, perd une molécule de potassium pour se convertir en tétraoxyquinon tétrapotassique, $C^{12}K^{4}O^{12}$, lequel se transforme à son tour en dioxydiquinoyl-potassium ou rhodizonate de potassium, $C^{12}K^{2}O^{12}$.

Finalement, si on effectue l'oxydation au moyen d'agents énergiques, comme le chlore et l'acide nitrique, on obtient de l'hydrate de perquinon, $C^{12}H^{16}O^{28}$:

$$C^{12}H^{16}O^{28} = C^{12}O^{12} + 8H^{2}O^{2}.$$

Ce composé peut à son tour, sous l'influence des réducteurs, se transformer successivement en acide rhodizonique et en hexa-oxybenzine, $C^{12}H^{6}O^{12}$.

II

ACIDES $C^{14}H^{4}O^{12}$.

I. — Acide chélidonique.

Équiv... $C^{14}H^{4}O^{12} + 3Aq.$

Atom... $C^{7}H^{4}O^{12} + 1\,{}^{1}/_{2}H^{2}O = CO\left\langle \begin{array}{l} CH.C.CO^{2}H \\ \quad\;\; O \\ CH.C.CO^{2}H \end{array} \right. + 3Aq.$

O
$CO^{2}H.C$ — $C.CO^{2}H$
$H.C$ — CH
CO

Fig. 380.

Syn. — *Acide pyrondicarbonique.*

L'acide chélidonique a été découvert par Probst dans la grande chélidoine, *Chelidonium majus*, où il existe en combinaison avec la chaux et des alcalis organiques. On le trouve avec l'acide acétique dans toutes les parties de la

plante, mais en faibles proportions, surtout à l'époque de la floraison (Lerch).

Pour le préparer, on exprime le suc de la plante fraîche, on le coagule et on ajoute au liquide filtré 40 grammes d'acide nitrique, puis on précipite par le nitrate de plomb, le malate de plomb restant en dissolution dans la liqueur acide. Le sel plombique est décomposé par l'hydrogène sulfuré : on neutralise la solution par le carbonate de chaux et on évapore à cristallisation; enfin, le sel calcique est décomposé par l'acide chlorhydrique et l'acide libre est purifié par cristallisation. 1 kilogramme de suc donne un peu plus de 1 gramme d'acide.

Claisen a fait la synthèse de l'acide chélidonique, ou d'un isomère, en chauffant pendant quelques heures en tubes scellés, à 100 degrés, l'éther acétone-dioxalique avec de l'acide chlorhydrique concentré :

$$2C^4H^4(C^{14}H^6O^{14}) + 2HCl = 2C^4H^5Cl + H^2O^2 + C^{14}H^4O^{12}.$$

Il se forme une couche de chlorure d'éthyle qui disparaît à l'ouverture des tubes; on évapore la liqueur acide et on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante, additionnée de noir animal lavé.

Cet acide de synthèse possède les mêmes propriétés que celui qu'on retire de la chélidoine; cependant il fond à 262 degrés, alors qu'on indique seulement 220 degrés pour le point de fusion de l'acide naturel (Claisen).

Le chlorure d'éthyloxalyle réagit, comme le chlorure d'acétyle, sur l'éther acétonedicarbonique disodé pour former l'éther pyronetétracarbonique. Lorsqu'on saponifie ce dernier à chaud par l'acide sulfurique dilué, il y a décomposition profonde, avec dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone; mais si on refroidit dès que le mélange est effectué, il ne se dégage que de l'acide carbonique, et il se forme une petite quantité d'acide chélidonique. En laissant réagir l'acide sur l'éther, jusqu'à dégagement gazeux, il y a production de pyrone et d'un peu d'acide chélidonique. La synthèse de ce dernier, comme celle de Claisen, qui prend aussi pour point de départ des composés cétoniques, confirme donc les relations qui ont été établies entre l'acide hélidonique et le pyrone par Lieben et Haitinger (Peratoner et Strazzeri, *Gazz. ch. ital.*, t. XXI, p. 300-312).

A l'évaporation lente, l'acide chélidonique cristallise en longues aiguilles, soyeuses, incolores, retenant trois équivalents d'eau de cristallisation; lorsqu'il se dépose rapidement d'une solution bouillante saturée, il est en petites aiguilles accolées qui ne renferment qu'une molécule d'eau. Il s'effleurit à la température ordinaire ou sous la cloche sulfurique.

Il fond à 220 degrés, en se décomposant. 1 partie d'acide anhydre exige pour se dissoudre 160 parties d'eau à 8 degrés et 26 parties d'eau bouillante; il se dissout à 22 degrés dans 709 parties d'alcool à 75 degrés (P.).

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il perd de l'acide carbonique, dégage de la chaleur, et laisse un résidu, $C^{10}H^4O^4$, qui fond à 230 degrés (Wilde); c'est le *pyrocomane* d'Ost, le *pyrone* de Lieben et d'Haitinger :

$$C^{14}H^4O^{12} = 2C^2O^4 + C^{10}H^4O^4.$$

Il se forme en même temps un peu d'acide comanique, $C^{12}H^{4}O^{8}$:

$$C^{14}H^{4}O^{12} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{4}O^{8}.$$

Il se combine à l'ammoniaque pour former l'acide ammoniaco-chélidonique, $C^{14}H^{5}AzO^{10}$:

$$C^{14}H^{4}O^{12} + AzH^{3} = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{5}AzO^{10}.$$

Il s'unit également à l'hydroxylamine et avec l'aniline pour former des corps analogues, tandis que la diméthylamine provoque une décomposition avec production d'acétone, d'acides formique et oxalique.

C'est un acide incomplet, susceptible d'absorber directement le brome. Chauffé avec de l'eau de brome, il se décompose en bromoforme, acétone pentabromé et acide oxalique (W.).

L'acide chélidonique est bibasique. Il se dissout à froid dans les alcalis; en présence d'un excès de ces derniers, il fixe une molécule d'eau, la solution jaunit et renferme de l'acide xanthochélidonique, $C^{14}H^{6}O^{14}$. A chaud, les alcalis et les terres alcalines donnent de l'acétone et de l'acide oxalique :

$$C^{14}H^{4}O^{12} + 3\,H^{2}O^{2} = C^{6}H^{6}O^{2} + 2\,C^{4}H^{2}O^{8},$$

et cette équation est quantitative.

Chauffé pendant trente heures, au réfrigérant ascendant, avec de l'acide acétique et de la tournure de zinc, l'acide chélidonique se transforme en acide hydrochélidonique, $C^{14}H^{10}O^{10}$ (voy. ce mot).

L'amalgame de sodium, en solution alcaline, le convertit en acide xanthochélidonique, puis la solution se décolore peu à peu et renferme de l'acide hydroxanthochélidonique, $C^{14}H^{12}O^{14}$.

Lorsqu'on neutralise exactement l'acide chélidonique par les alcalis ou les carbonates alcalins, on obtient des sels qui ont pour formule $C^{14}H^{2}M^{2}O^{12}$.

Le *sel d'ammonium*, $C^{14}H^{2}(AzH^{4})^{2}O^{12} + 2\,H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles prismatiques, brillantes.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^{2}Na^{2}O^{12} + 2\,H^{2}O^{2}$ (à 100 degrés), est en fines aiguilles, qui peuvent contenir cinq équivalents d'eau.

Le *sel acide*, $C^{14}H^{3}NaO^{12} + C^{14}H^{4}O^{12} + 5\,Aq$, cristallise également en aiguilles.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^{2}K^{2}O^{12}$, obtenu avec le carbonate de potassium ou même la potasse, cristallise en aiguilles incolores.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{2}Ca^{2}O^{12} + 3\,H^{2}O^{2}$, qui existe dans le *Chelidonium majus*, est en aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

Il existe un *sel acide*, qui a pour formule :

$$C^{14}H^{3}CaO^{12}.C^{14}H^{4}O^{12} + 2\,H^{2}O^{2}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{2}Ba^{2}O^{12} + H^{2}O^{2}$, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau.

Le *sel acide*, $C^{14}H^{3}BaO^{12}.C^{14}H^{4}O^{12} + 5Aq$, se prépare en précipitant par le chlorure de baryum le sel de calcium additionné d'ammoniaque.

Poudre jaune citron, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Il existe plusieurs combinaisons plombiques :

Un *sel neutre*, $C^{14}H^{2}Pb^{2}O^{12} + H^{2}O^{2}$, qui cristallise en écailles ou en aiguilles brillantes, insolubles dans l'eau, légèrement solubles dans l'acide nitrique dilué;

Un *sel basique*, $C^{14}H^{2}Pb^{2}O^{12} + 4PbO$,

Et un autre *sel basique*, $C^{14}HPb^{3}O^{12} + 3Aq$, précipité blanc jaunâtre, qu'on obtient en précipitant à froid le sel bibasique de chaux par l'acétate de plomb. A chaud, le précipité est jaune, amorphe et anhydre.

Le *sel de fer*, $C^{14}HFe^{3}O^{12}$, est un précipité pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble dans le chlorure ferrique.

Le *sel neutre d'argent*, $C^{14}H^{2}Ag^{2}O^{12}$, est en longues aiguilles, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel acide*, $C^{14}H^{3}AgO^{12} + H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles.

Le *sel basique*, $C^{14}HAg^{3}O^{12}$, s'obtient en précipitant par le nitrate d'argent une solution ammoniacale de sel neutre de chaux.

Précipité jaune citron, peu stable, s'altérant déjà à la température ordinaire.

On obtient un précipité jaune clair, plus stable :

$$C^{14}HCaAg^{2}O^{12} + H^{2}O^{2},$$

lorsqu'on opère avec des dissolutions concentrées (W.).

Acide xanthochélidonique.

Équiv... $C^{14}H^{6}O^{14}$.
Atom... $C^{7}H^{6}O^{7} = CO^{2}H.C(OH):CH.CO.CH:(CO^{4}).CO^{2}H$.

Syn. — *Acide chélihydronique.*

Lorsqu'on sature l'acide chélidonique par la potasse, et qu'on ajoute un léger excès d'alcali, la solution prend une coloration jaune intense, fixe une molécule d'eau et contient de l'*acide xanthochélidonique, acide chélihydronique* de Lerch ; abandonnée à elle-même, cette solution alcaline se décompose ensuite lentement à froid, rapidement à chaud en acétone et en acide oxalique. Mêmes réactions avec la soude, les terres alcalines et l'hydrate d'oxyde de plomb à l'ébullition (L.).

Pour avoir l'acide libre, on suspend le chélidonate de calcium dans l'eau,

additionnée d'une molécule de potasse : la solution laisse bientôt déposer une gelée jaune de sel calcico-potassique, qu'on dissout dans l'eau et qu'on décompose par l'acide sulfurique dilué. En agitant le produit avec de l'éther alcoolisé, il reste à l'évaporation une masse jaune, amorphe, moins soluble dans l'éther que dans l'eau et dans l'alcool. C'est un corps instable, qui se transforme au contact de l'eau en acide chélidonique. L'amalgame de sodium donne un acide hydrogéné, probablement $C^{14}H^{12}O^{14}$, que l'acide iodhydrique transforme par réduction en acide pimélique, $C^{14}H^{12}O^{8}$.

Une solution neutre d'acide xanthochélidonique donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune, et avec le chlorure ferrique un précipité floconneux, qui passe au rouge brun en présence des alcalis.

Les xanthochélidonates sont peu stables; ils se décomposent aisément avec formation d'acide oxalique.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^{5}KO^{14}$, se prépare en acidulant avec de l'acide nitrique une solution d'acide saturée avec de la potasse. Après deux ou trois heures de repos, il se produit un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude et dans les acides minéraux dilués.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{2}Ca^{4}O^{14}$, s'obtient en ajoutant de l'eau de chaux à du chélidonate de calcium, ou mieux en neutralisant une solution calcico-potassique par l'acide acétique.

Précipité amorphe, jaune clair, peu soluble dans l'eau.

Le *sel calcico-potassique*, $C^{14}H^{2}KCa^{3}O^{14} + 2H^{2}O^{2}$, se forme lorsqu'on dissout le chélidonate calcique dans la potasse ; on neutralise par l'acide acétique et on précipite par l'alcool.

Poudre jaune, amorphe, peu soluble dans l'alcool.

Le *sel calcico-barytique*, $C^{14}H^{2}Ba^{2}Ca^{2}O^{14}$ (à 140 degrés), se prépare d'une manière analogue.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^{2}Pb^{4}O^{14} + H^{2}O^{2}$, est une poudre jaune, qui s'obtient en précipitant par l'acétate de plomb une solution de sel potassique, acidifiée par l'acide acétique. Il est peu soluble dans l'eau.

Le *sel calcico-plombique* $(C^{14}H^{3}O^{7})^{2}Ca^{3}Pb^{5} + 6H^{2}O^{2}$, s'obtient en précipitant le sel calcico-potassique par l'acétate de plomb.

Précipité jaune citron.

Le *sel triargentique*, $C^{14}H^{3}Ag^{3}O^{14} + 4H^{2}O^{2}$, est un précipité jaune, cristallin, soluble dans l'eau, qu'on obtient en traitant par le nitrate d'argent une solution acide neutralisée par l'ammoniaque. Bouilli avec de l'eau, il se convertit en *sel tétrargentique*, $C^{14}H^{2}Ag^{4}O^{14}$, sel couleur chocolat, confusément cristallin.

Le *sel calcico-argentique*, $C^{14}H^{2}CaAg^{3}O^{14} + 2H^{2}O^{2}$, est un précipité jaune citron, qui se forme en traitant par le nitrate d'argent le sel calcico-potassique. Il se convertit à l'ébullition dans l'eau en un corps chocolat, ayant pour formule $C^{14}H^{2}CaAg^{3}O^{14}$ (L.).

II. — Acide mékénique.

Équiv... $C^{14}H^{4}O^{12}$.
Atom... $C^{7}H^{4}O^{6} = OH.C^{5}HO(CO^{2}H)^{2}$.

On ne connaît que le dérivé chloré, l'acide chloromékénique, obtenu par Hilsebein en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide méconique, $C^{14}H^{4}O^{14}$.

Acide chloromékénique.

Equiv... $C^{14}H^{3}ClO^{12} + H^{2}O^{2} = C^{14}HClO^{2}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4}) + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{7}H^{3}ClO^{6} + H^{2}O \quad = OH.C^{5}ClO(CO^{2}H)^{2} + H^{2}O$.

Le perchlorure de phosphore réagit lentement à froid dans l'acide méconique, rapidement en présence de l'oxychlorure. L'acide séché à 120 degrés est mélangé dans une grande cornue avec cinq molécules de perchlorure ; on ajoute de l'oxychlorure et, lorsque le dégagement gazeux se ralentit, on chauffe doucement au réfrigérant ascendant pour terminer l'opération ; on chasse l'oxychlorure et on traite le résidu par l'eau glacée. Il se dépose d'abord une huile rougeâtre, qui se dissout ensuite en dégageant du gaz chlorhydrique, avec séparation de flocons noirs, amorphes; la solution filtrée est traitée par l'éther qui abandonne à l'évaporation des cristaux prismatiques, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Il se forme vraisemblablement un chlorure, $C^{14}HCl^{7}O^{4}$, que l'eau glacée dédouble en acide chlorhydrique et en acide chloromékénique :

$$C^{14}HCl^{7}O^{4} + 4H^{2}O^{2} = 6HCl + C^{14}H^{3}ClO^{12}.$$

Si, dans la préparation précédente, on se sert d'eau chaude au lieu d'eau glacée, on n'obtient comme produit final que de l'acide oxalique.

L'acide chloromékénique cristallise dans l'eau en prismes pointus, transparents, non volatils, fondant vers 146 degrés en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse est colorée en vert foncé par le chlorure ferrique, coloration qui disparaît avec le temps ou par une courte ébullition ; sa solution ammoniacale se colore peu à peu en rouge, en violet et, finalement, en bleu foncé ; si on l'acidule au bout de vingt-quatre heures, il se précipite une matière amorphe, d'un bleu noir, soluble en bleu dans les alcalis : c'est le *bleu mékénique* d'Hilsebein; la liqueur filtrée abandonne à l'éther du *rouge mékénique*, matière amorphe, soluble en rouge dans l'alcool.

Tandis que la limaille de zinc et l'acide acétique n'ont pas d'action sur lui, l'amalgame de sodium le convertit en *acide dihydrochloromékénique*, $C^{14}H^{5}ClO^{12}$. Chauffé à 100 degrés avec l'acide iodhydrique fumant, il se transforme en acide oxyamilène-dicarbonique, $C^{14}H^{12}O^{10}$.

Le *sel acide de baryum*, $C^{14}H^{2}ClBaO^{12}$, se précipite sous forme de petits prismes brillants lorsqu'on traite à froid par l'eau de baryte une solution de l'acide libre.

Le *sel basique*, $C^{14}ClBa^{3}O^{12}$, est une poudre cristalline jaune, insoluble, qu'on obtient en faisant bouillir le sel précédent avec de l'eau de baryte en excès.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{14}H^{3}ClO^{12})$, obtenu avec l'alcool et l'acide chlorhydrique, cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, fusibles à 148 degrés, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme; sa solution aqueuse est colorée en vert par le chlorure ferrique.

Le *dérivé acétylé*, $C^{4}H^{4}O^{2}[C^{4}H^{4}(C^{14}H^{3}ClO^{12})]$, qui résulte de l'action de l'anhydride acétique sur l'éther précédent, est en fines aiguilles, soyeuses, fusibles à 70 degrés; il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

A la distillation sèche, l'acide chloromékénique fournit un dérivé pyrogéné, l'*acide pyrochloromékénique:*

$$C^{10}H^{3}ClO^{4} + H^{2}O^{2},$$

qui cristallise dans l'alcool éthéré en beaux prismes, fusibles à 174 degrés, peu solubles dans l'eau (H.).

III

ACIDES $C^{16}H^{6}O^{12}$.

I. — Acide pyrocatéchine-dicarbonique.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{12} = C^{16}H^{2}O^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{4})(O^{4}) + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{6} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}(\overline{CO^{2}H})^{2} + H^{2}O$.

Fig. 381.

Séché à 220 degrés dans un courant d'hydrogène, le dérivé sodique de la pyrocatéchine, $C^{12}H^{4}Na^{2}O^{4}$, absorbe deux molécules d'acide carbonique liquide et se transforme en phénylène-o-dicarbonate sodique, lequel, chauffé dans un autoclave, en présence d'un excès d'acide carbonique, subit deux transformations isomériques et se convertit : d'abord, à 120-140 degrés, en un sel mono-

phénolique, puis, vers 210 degrés, en pyrocatéchine-dicarbonate de sodium (Hähle et Schmidt).

L'acide pyrocatéchine-dicarbonique cristallise dans l'eau en fines aiguilles incolores, retenant une molécule d'eau de cristallisation qui s'échappe à 110 degrés. L'alcool l'abandonne en lamelles jaunes, fondant vers 290 degrés, en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau et dans le chloroforme, davantage dans l'alcool et dans l'éther; ses solutions ont une fluorescence bleue, qui tire au bleu indigo sous l'influence du chlorure ferrique.

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^4Na^2O^{12} + 2H^2O^2$, est en prismes incolores, d'une fluorescence bleue.

Le *sel de baryum* cristallise dans l'eau bouillante en prismes incolores, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^2Pb^4O^{12}$, est un précipité basique, jaune, amorphe, qu'on obtient par double décomposition avec le sel sodique et l'acétate de plomb. Avec l'acide libre, il se fait un précipité jaune, sans doute un mélange de sel neutre et de sel basique.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^4Ag^2O^{12}$, est un précipité blanc, amorphe, qui se décompose dans l'eau bouillante.

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{16}H^6O^{12})$, est en fines aiguilles incolores, fusibles à 145 degrés, volatiles avec la vapeur d'eau; il est insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois, avec une fluorescence bleue.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{16}H^6O^{12})$, est en lamelles prismatiques, incolores, fusibles à 89-90 degrés (H. et S.).

II. — Acide résorcine-dicarbonique.

Équiv... $C^{16}H^6O^{12} = C^{16}H^2O^4(\underline{H^2O^2})(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^8H^6O^6 = (OH)^2.C^6H^2(\overline{CO^2H^2})^2$.

$(CO^2H : OH : OH : CO^2H = 1.2.4.5)$ (?).

Obtenu par Lewy et Tiemann en fondant avec la potasse caustique l'aldéhyde correspondant, $C^{16}H^6O^8$.

Il cristallise en fines aiguilles incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il se colore en jaune vers 170 degrés et fond à 192 degrés, en perdant de l'acide carbonique et en laissant de la résorcine.

III. — Acide α-résodicarbonique.

Équiv... $C^{16}H^6O^{12} = C^{16}H^2O^4(\underline{H^2O^2})(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^8H^6O^6 = (OH)^2.C^6H^2(CO^2H)^2$.

Il prend naissance, en même temps que l'acide (a-)m-dioxybenzoïque, lorsqu'on chauffe, pendant douze à quatorze heures, 1 partie de résorcine avec 4 parties de carbonate d'ammonium dissous dans 5 parties d'eau. On dissout

le produit de la réaction dans l'eau bouillante et on agite avec de l'éther; ce dernier, à l'évaporation, laisse un résidu qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau; on le reprend par l'ammoniaque et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'eau en tables microscopiques, fusibles à 276 degrés; il est très peu soluble dans l'eau, même à chaud, davantage dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse est colorée en rouge sang par le chlorure ferrique; elle ne réduit pas les sels de cuivre et d'argent. Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique, sans altération notable.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^5KO^{12} + H^2O^2$, cristallise en aiguilles. Il en est de même du *sel neutre :*

$$C^{16}H^4K^2O^{12} + 3\,H^2O^2.$$

Le *sel de de baryum*, $C^{16}H^4Ba^2O^{12} + 11\,Aq$, cristallise en aiguilles ou en prismes, qui perdent trois molécules d'eau à 100 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^4Cu^2O^{12} + 11\,Aq$, est en aiguilles microscopiques, perdant cinq équivalents d'eau à 100 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^4Ag^2O^{12}$, est un précipité blanc, amorphe, soluble dans l'eau (B. et S.).

IV. — Acide β-résodicarbonique.

Équiv... $C^{16}H^6O^{12} = C^{16}H^2O^4(\underline{H^2O^2})^2(O^4)(O^4) + H^2O^2$.

Atom... $C^8H^6O^6 \;= (OH)^2.C^6H^2(CO^2H)^2 + H^2O$.

$$(CO^2H : CO^2H : OH : OH = 1.2.4.6)\ (?).$$

Il a été préparé par Senhofer et Brunner en chauffant pendant douze heures, à 135 degrés, 1 partie d'acide (s-)m-dioxybenzoïque avec 4 parties de carbonate d'ammonium, dissous dans 5 parties d'eau; on acidule le produit de la réaction avec de l'acide sulfurique et on l'épuise par l'éther; on agite celui-ci avec la quantité de lessive de soude nécessaire pour saturer le quart de l'acide dioxybenzoïque employé, l'acide résodicarbonique passant dans la solution sodique, on acidule cette dernière et on l'agite avec l'éther. A l'évaporation, il reste un résidu qu'on fait bouillir avec un grand excès de baryte caustique; on décompose le précipité par l'acide chlorhydrique et on isole l'acide libre au moyen de l'éther.

Il cristallise dans l'eau en prismes quadrangulaires, avec une molécule d'eau qui s'échappe à 100 degrés; il fond alors vers 250 degrés en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau froide; la solution aqueuse, qui se colore en violet par le chlorure ferrique, ne réduit pas les sels de cuivre et d'argent. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne de l'anthrachysone, $C^{28}H^8O^{12}$.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^4K^2O^{12}$, est très soluble dans l'eau; la solution aqueuse est précipitée par l'alcool absolu.

Le *sel de baryum*, $C^{17}H^5BaO^{12} + 7Aq$, obtenu avec l'acide et le chlorure de baryum, est en longs cristaux capillaires.

Le *sel neutre*, $C^{16}H^4Ba^2O^{12} + 2H^2O^2$, est sous forme d'une poudre cristalline, qui se précipite lorsqu'on fait bouillir l'acide avec de l'eau de baryte.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^4Pb^2O^{12} + 3Aq$, est blanc, pulvérulent, peu soluble.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^4Cu^2O^{12} + 7Aq$, est une poudre cristalline, perdant trois équivalents d'eau à 100 degrés (S. et B.).

V. — Acide norhémipinique.

Équiv... $C^{16}H^6O^{12} = C^{16}H^2(\underline{H^2O^2})^2(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^8H^6O^{12} = (OH)^2.\overline{C^6H^2}(CO^2H)^2$.

Par oxydation, la narcotine fournit successivement : la méconine, $C^{20}H^{10}O^8$, anhydride d'un aloool inconnu à l'état libre ; un acide monobasique et aldéhydique, l'acide opianique, $C^{20}H^{10}O^{10}$; un acide bibasique, l'acide hémipinique, $C^{20}H^{10}O^{12}$; en outre, ces trois corps sont des éthers diméthyliques. On peut admettre qu'ils dérivent d'un acide normal à chaîne symétrique, comme l'indique le schéma suivant :

Fig. 382.

ou encore :

Fig. 383.

Acide hémipinique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{12} = C^{16}H^2(C^2H^4O^2)^2(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^6 = (CH^3O)^2C^6H^2(CO^2H)^2$.

Syn. — *Acide carboxyl-diméthyl-protocatéchique.*

Ce corps remarquable, qui est à la fois un acide bibasique et un éther diméthylique de phénol, a été découvert en 1844 par Wöhler, en oxydant la narcotine au moyen du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu.

Il a été étudié par Blyth, Anderson, Beckett et Wright, Liechti, Liebermann, Foster et Matthiessen.

Il prend naissance :

1° Lorsqu'on oxyde la narcotine par le chlorure de platine (Blyth) ou par l'acide nitrique étendu (Anderson);

2° Lorsqu'on oxyde l'acide opianique au moyen de l'oxyde puce de plomb et de l'acide sulfurique (Wöhler); ou, encore, lorsqu'on le fond avec trois fois son poids de potasse caustique (B. et W.);

3° Dans l'oxydation de la narcéine, ainsi que dans celle de la berbérine, au moyen du permanganate en solution alcaline (Goldsmiedt).

Pour le préparer, on porte à l'ébullition de l'eau contenant de l'acide opianique et de l'oxyde puce de plomb, on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu, tant qu'il y a dégagement de gaz carbonique et qu'il reste du plomb dans la liqueur (W.).

Il cristallise en prismes monocliniques avec un équivalent, deux équivalents ou cinq équivalents d'eau (F. et M.); d'après Wöhler, il retient deux molécules d'eau de cristallisation; il fond en bouillonnant vers 180 degrés et se sublime partiellement en lamelles. Il est un peu plus soluble dans l'eau que son générateur, assez soluble dans l'alcool.

Chauffé avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, il se transforme complètement en eau et gaz carbonique (W.); avec l'acide sulfurique seul, il y a formation d'une matière colorante rouge, la rufiopine, $C^{28}H^{8}O^{12}$, dérivé anthracénique qu'on obtient également avec l'acide opianique (Liebermann et Chojnacki).

Chauffé à 170 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne de l'acide méthylnorhémipinique, de l'acide protocatéchique et peut-être de l'acide isovanillique (Wegscheider). Vers 220 degrés, avec de la potasse caustique, on n'obtient guère que de l'acide protocatéchique, tandis que la chaux sodée fournit l'éther méthylpyrocatéchique (B. et W.).

Le *sel d'ammonium*, $C^{20}H^{9}(AzH^{4})O^{12} + H^{2}O^{2}$, a été préparé par Liebermann en faisant bouillir avec de l'eau l'anhydride opianoximique. Il cristallise en aiguilles incolores, limpides, qui se transforment vers 110 degrés en hémipinimide.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{9}KO^{12} + 5\,Aq$, est en tablettes à six pans, à réaction acide, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Anderson).

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{8}Ag^{2}O^{12}$, est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau.

Anhydride hémipinique.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{10}$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{5}$.

D'après Beckett et Wright, il prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide hémipinique à 180 degrés. Il est préférable de chauffer ce dernier avec du perchlorure de phosphore (Prinz).

Il cristallise dans l'éther en aiguilles brillantes, fusibles à 167 degrés (P.); il est soluble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, surtout à chaud, beaucoup moins dans l'éther et le sulfure de carbone, et à peine dans la ligroïne. Le mélange de zinc et d'acide acétique le change en pseudoméconine, $C^{20}H^{10}O^{8}$.

Acide nitrohémipinique.

Équiv... $C^{20}H^{9}AzO^{16} + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{9}(AzO^{4})O^{12} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{10}H^{9}AzO^{8} + H^{2}O = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H(AzO^{2})(CO^{2}H)^{2} + H^{2}O$.

Il se rencontre dans les eaux mères de la préparation de l'acide nitro-opianique; on les évapore au sixième de leur volume, on sursature par l'ammoniaque et on précipite par le chlorure de baryum; le précipité barytique est décomposé par l'acide sulfurique (Prinz). Liebermann chauffe simplement pendant une heure 1 partie d'acide nitro-opianique avec 4 parties d'acide nitrique fumant.

Traitée à 150-155 degrés par de l'acide nitrique d'une densité de 1,14, la méconine fournit un mélange de nitroméconine et d'acide nitrohémipinique. Dans les mêmes conditions, la pseudoméconine engendre de la nitropseudoméconine et de l'acide nitrohémipinique (Salomon).

L'acide nitrohémipinique cristallise dans l'eau en prismes jaunes, transparents, qui paraissent appartenir au type clinorhombique; il retient une molécule d'eau, qu'il perd vers 120 degrés, pour fondre ensuite vers 166 degrés (L.) et se transformer en anhydride, $C^{20}H^{7}AzO^{14}$. Le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique le réduit avec perte d'une molécule d'acide carbonique (Grüne), tandis que l'acide sulfurique et la soude le convertissent en acide amidohémipinique.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{7}K^{2}AzO^{16}$, cristallise en prismes d'un jaune foncé, très solubles dans l'eau et dans l'alcool (G.).

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{7}Ba^{2}AzO^{16} + 2H^{2}O^{2}$, est en petites aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau (P.).

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{7}Ag^{2}AzO^{16}$, est sous forme d'un précipité jaune (G.).

L'*anhydride nitrohémipinique*, $C^{20}H^{7}AzO^{14}$, en atomes :

$$C^{10}H^{7}AzO^{7} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H(AzO^{2})\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O,$$

a été préparé par Grüne en chauffant pendant deux heures l'acide nitré à 160-165 degrés.

Il cristallise dans la benzine en prismes jaune clair, fusibles à 145 degrés.

VI. — Acide isonorhémipinique.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{12} = C^{16}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{6} = (OH)^{2}.\overline{C^{6}H^{2}}(CO^{2}H)^{2}$.

Fig. 384.

On ne connaît que le dérivé suivant, qui est son éther phénolique diméthylique.

Acide isohémipinique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{12} = C^{16}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{6} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{2}$.

Beckett et Wright ont démontré que l'acide hémipinique, provenant de la narcotine, est un dérivé de l'acide o-phtalique, dont il représente l'acide diméthoxylé; que l'acide opianique est un corps aldéhydique, et que ces acides, comme les acides aldéhydo-vanillique et vanillique, sont des dérivés de l'acide protocatéchique; par conséquent, les corps de même composition qui résultent de ces deux groupes doivent être isomériques. C'est ce que l'expérience confirme (Tiemann et Mendelsohn).

L'acide isohémipinique est un produit d'oxydation de l'acide iso-opianique, ou mieux encore de l'isopianate de méthyle, sous l'influence d'une solution de permanganate à 2 pour 100. L'acide sulfurique précipite de la solution des aiguilles incolores, fusibles à 167 degrés, sans doute le dérivé monométhylique de l'acide isohémipinique; car ce corps, saponifié par la potasse, fournit un isomère de l'acide hémipinique, qu'on enlève par l'éther après sursaturation par l'acide sulfurique.

L'acide isohémipinique cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores, fusibles à 245-246 degrés, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool. Les acides hémipinique et opianique, retirés de la narcotine, fondent beaucoup plus bas, à 181-182 degrés et à 140 degrés. Il est anhydre, se sublime sans décomposition et ne fournit pas d'anhydride.

Les *sels alcalins* et *alcalino-terreux* sont solubles et cristallisables.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc, cristallin.

Le *sel de cuivre* est blanc bleuâtre.

Le *sel d'argent* est sous forme d'un précipité blanc, cristallisable dans l'eau bouillante.

L'éther méthylique, $C^2H^2(C^{20}H^{10}O^{12})$, est en aiguilles, fusibles à 167 degrés, solubles dans les alcalis (T. et M.).

VII. — Acide noro-m-hémipinique.

Équiv... $C^{16}H^6O^{12} = C^{16}H^2(\underline{H^2O^2})^2(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^8H^6O^6 = (OH)^2.C^6H^2(CO^2H)^2$.

Fig. 385.

Obtenu par Rossin en chauffant l'acide m-hémipinique avec du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés :

$$C^{20}H^{10}O^{12} + 2HI = 2C^2H^3I + C^{16}H^6O^{12}.$$

Il prend encore naissance lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau l'hexachlorure dichlorohydrastique, qu'on obtient en chauffant vers 195 degrés l'acide hydrastique, $C^{18}H^6O^{12}$, avec un grand excès de perchlorure de phosphore (Freund).

Il cristallise dans l'eau en prismes brillants, clinorhombiques, retenant une molécule d'eau qui s'échappe à 100 degrés. Il est insoluble dans la ligroïne, à peine dans la benzine, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, très soluble dans l'acétone.

Il commence à se sublimer vers 180 degrés, en se transformant peu à peu en anhydride, fusible à 247°,5.

Il présente les réactions suivantes :

Chlorure ferrique : coloration vert émeraude, passant par l'addition d'une solution étendue de carbonate sodique au bleu, au violet et au rouge.

Acétate de plomb : précipité blanc, floconneux, devenant cristallin à l'ébullition dans l'eau.

Nitrate d'argent ammoniacal : réduction rapide, même à froid.

Sulfate de cuivre : coloration verte; réduction lente à froid, rapide à chaud.

Nitrate mercureux : précipité blanc jaunâtre, insoluble dans un excès de réactif.

Avec les chlorures mercurique et barytiqne, il ne se produit aucun précipité.

L'*anhydride*, $C^{16}H^4O^{10}$, se prépare en maintenant l'acide à 150 degrés pendant quelque temps. Il est en aiguilles blanches, incolores, qui commencent à se sublimer vers 165 degrés.

L'*éther éthylique acide*, $C^4H^4(C^{16}H^6O^{12})$, résulte de l'action du gaz chlorhydrique sur l'anhydride, en présence de l'alcool.

Il est en aiguilles blanches, fusibles à 182 degrés, en se décomposant. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, surtout dans l'acétone, fort peu dans la ligroïne et dans la benzine.

L'*éther neutre*, $2\,C^4H^4(C^{16}H^6O^{12})$, préparé avec l'acide, est en aiguilles, fusibles à 148-149°,5. Il est insoluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool et la benzine.

Acide m-hémipinique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{12} = C^{16}H^2(\underline{C^2H^4O^2})^2(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^6 = (CH^3O)^2.C^6H^2(CO^2H)^2$.

Il a été découvert par Goldschmiedt parmi les produits d'oxydation de la papavérine ou mieux en oxydant par le permanganate les produits d'addition de cet alcaloïde avec les chlorures alcooliques. C'est ainsi que le brométhylate de papavérine fournit de la papavéraldine, les acides acétique, oxalique et vératrique, et, comme produit principal, de l'éthylhémipiniso-imide, $C^{24}H^{14}AzO^8$, corps que la potasse bouillante transforme d'abord en acide éthylhémipinamique, $C^{24}H^{15}AzO^{10}$, puis en acide m-hémipinique et en éthylamine.

L'acide m-hémipinique cristallise en prismes orthorhombiques avec deux molécules d'eau. Chauffé avec précaution, il fond à 174-175 degrés, à 172-173°,5 en tubes scellés; chauffé brusquement, il ne fond qu'à 194 degrés. Son anhydride fond à 175 degrés, et son éthylimide à 230 degrés (G.).

En solution au centième, il donne avec le chlorure ferrique un précipité rouge cristallisable, et avec le nitrate d'argent un précipité assez soluble à chaud, susceptible de cristalliser.

Soumis à une courte ébullition avec l'acide azotique concentré, il perd de l'acide carbonique et se convertit en dinitrovératrol, $C^{16}H^8(AzO^4)^2O^4$, corps qui cristallise dans l'alcool bouillant étendu en fines aiguilles jaune citron, fusibles à 131-132 degrés. L'acide iodhydrique et le phosphore rouge lui font perdre ses deux groupes méthyliques et les transforment en acide noro-m-hémipinique.

Le *sel acide d'argent*, $C^{20}H^9AgO^{12}$, est un précipité finement cristallin, qu'on prépare en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution aqueuse de l'acide libre.

Le *sel neutre*, $C^{20}H^8Ag^2O^{12}$, obtenu par double décomposition avec une solution neutralisée par l'ammoniaque, est insoluble dans l'alcool et dans l'acide acétique (Rossin).

L'*éther éthylique acide*, $C^4H^4(C^{20}H^{10}O^{12})$, se prépare en faisant bouillir l'anhydride avec de l'alcool. Il est en beaux cristaux, fusibles à 127 degrés.

L'*éther neutre*, $2\,C^4H^4(C^{20}H^{10}O^{12})$, résulte de l'action du gaz chlorhydrique sur une dissolution alcoolique de l'acide libre.

Corps liquide, sirupeux, soluble dans l'alcool et dans l'éther, distillant sans altération sous la pression réduite de 160 millimètres (R.).

VIII. — Acide para-dioxytéréphtalique.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{12} = C^{6}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(O^{4})(O^{4}) + 2H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{6} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{2} + 2H^{2}O$.

CO^2H (1) ; OH (2) ; (3) ; CO^2H (4) ; (5) ; OH (6)

Fig. 186.

Syn. — *Acide quinondihydro-p-dicarbonique. — Acide hydroquinon-dicarbonique.*

Il a été découvert par Herrmann, en 1877, en oxydant par un courant d'air une solution alcaline d'éther succinylsuccinique. L'éther diéthylique prend naissance en ajoutant du brome dans une solution sulfocarbonique d'éther succinylsuccinique, chauffée vers 40 degrés; il se forme un produit d'addition peu stable, qui perd de l'acide bromhydrique et se convertit en éther hydroquinon-p-dicarbonique (H.). Si on prolonge l'action du métalloïde, on obtient successivement de l'éther quinon dibromé, puis du tétrabromoquinon. Wedel fait réagir le sodium sur une solution d'éther dibromo-acétacétique dans l'alcool absolu :

$$2C^{4}H^{4}(C^{8}H^{4}Br^{2}O^{6}) = 2C^{4}H^{4}(C^{16}H^{6}O^{12}) + 2HBr + Br^{2}.$$

Il se forme encore lorsqu'on oxyde au moyen du permanganate, en solution alcaline, le monothymohydroquinon-diphosphate de potassium ou le mono-p-xylohydroquinon-diphosphate de potassium (Heymann et Königs). On décompose l'éther par un léger excès d'alcali, on précipite le soluté par l'acide chlorhydrique, ce qui fournit un produit volumineux, verdâtre, qui se transforme rapidement en une poudre cristalline, hydratée, prenant une teinte jaune sous la cloche sulfurique, en perdant de l'eau. Il fond à une haute température en se carbonisant.

Il est fort peu soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, même à chaud. Sa solution alcoolique chaude, qui l'abandonne en lamelles brillantes, d'un jaune foncé, possède une fluorescence bleue; elle est colorée en bleu foncé par le chlorure ferrique.

Il est à peine attaqué par la potasse caustique, même à 250-280 degrés; au delà de cette température, il y a formation d'hydroquinon; par contre, l'acide azotique l'oxyde vivement avec production de gaz carbonique et d'acide nitranilique; avec l'éther diéthylique, l'acide azoteux engendre de l'éther dioxyquinondicarbonique, $2C^{4}H^{4}(C^{16}H^{4}O^{16})$. A la distillation sèche, il y a perte d'acide carbonique et on observe la formation de l'hydroquinon.

Les *sels neutres*, $C^{16}H^{4}M^{2}O^{12}$, qui sont insolubles dans l'alcool, donnent des solutions aqueuses, d'un jaune verdâtre, possédant une fluorescence vert émeraude ; elles passent au bleu violet, puis au bleu en présence du perchlorure de fer. En présence d'un excès d'alcali, les sels alcalins se dissolvent avec une coloration jaune intense, accompagnée d'une fluorescence verte ; il se forme un sel basique qui absorbe rapidement l'oxygène de l'air ; ils réduisent, déjà à froid, la liqueur de Febling et le nitrate d'argent ammoniacal. Traitée par l'acide acétique, leur solution laisse précipiter un sel acide, que l'eau chaude décompose partiellement en acide libre et en sel neutre.

Le *sel d'ammonium*, $C^{16}H^{4}(AzH^{4})^{2}O^{12} + 2\,H^{2}O^{2}$, est un sel aiguillé, très soluble dans l'eau, efflorescent.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{16}H^{4}K^{2}O^{12}$, cristallise en aiguilles jaune paille, anhydres, peu solubles en présence d'un sel alcalin (Herrmann).

Le *sel acide*, $C^{16}H^{5}KO^{12}$, est un précipité jaune, cristallin.

Le *sel neutre de sodium*, $C^{16}H^{4}Na^{2}O^{12} + 2\,H^{2}O^{2}$, cristallise à froid en prismes rectangulaires, qui deviennent anhydres à 50 degrés, ou sous la cloche sulfurique.

Le *sel acide*, $C^{16}H^{5}NaO^{12} + 2\,H^{2}O^{2}$, est en petits prismes jaunes, brillants.

Le *sel basique*, $C^{16}H^{4}Na^{2}O^{12} + 2\,NaHO^{2} + 10\,H^{2}O^{2}$, obtenu avec une lessive concentrée de soude, est très altérable à l'air ; il est en grands cristaux rhombiques, faiblement jaunes par transparence et d'un bleu clair à la lumière réfléchie.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{4}Ca^{2}O^{12} + 5\,H^{2}O^{2}$, se dépose sous forme de petites aiguilles d'un jaune vif.

Le *sel acide*, $C^{16}H^{5}CaO^{12} + 5\,Aq$, est en aiguilles d'un vert jaunâtre.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{4}Ba^{2}O^{12}$, est formé de petites aiguilles nacrées, anhydres, à peine colorées, peu solubles, même à chaud.

Le *sel acide* est en aiguilles allongées, d'un jaune verdâtre.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^{4}Pb^{2}O^{12}$, est un précipité blanc, confusément cristallin (Duisberg).

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{4}Ag^{2}O^{12}$, est cristallin, verdâtre, à peine soluble dans l'eau.

Acide dichlorhydroquinon-dicarbonique.

Équiv... $C^{16}H^{4}Cl^{2}O^{12} = C^{6}Cl^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{8}H^{4}Cl^{2}O^{6} = C^{6}H^{2}O^{2}Cl^{2}(CO^{2}H)^{2}$.

CO^2H (1), Cl (2), OH (3), CO^2H (4), Cl (5), OH (6)

Fig. 387.

L'éther correspondant, $2\,C^{4}H^{4}(C^{16}H^{4}Cl^{2}O^{12})$, se forme lorsqu'on réduit par le zinc, en solution acétique, l'éther p-dichloroquinon-dicarbonique ; il existe

sous deux modifications isomériques, l'une incolore, l'autre colorée, la première étant un éther dichlorohydroquinon-dicarbonique, la deuxième un éther dichloroquinon-hydrodicarbonique (Hantzsch et Zeckendorff).

Lorsqu'on traite, à la température ordinaire, l'éther incolore par la soude concentrée, il se fait un sel sodique jaune verdâtre, soluble dans l'eau; le soluté, traité par un acide, reproduit le générateur. Mais, si on chauffe au bain-marie la solution alcaline, la saponification a lieu et l'acide chlorhydrique précipite des aiguilles d'un jaune verdâtre, ayant pour composition :

$$C^{16}H^{4}Cl^{2}O^{12} + 2H^{2}O^{2}.$$

L'acide dichloroquinon-dicarbonique hydraté est assez stable. Il perd néanmoins ses deux molécules d'eau sous la cloche sulfurique et se transforme en une poudre blanche, laquelle ne peut pas reproduire la modification colorée par la fixation directe des éléments de l'eau. Pour opérer cette transformation, il faut la traiter par un alcali et précipiter ensuite par un acide. Hantzsch et Zeckendorf admettent que les deux molécules d'eau font partie intégrante de la molécule, qu'on peut dès lors représenter par le schéma atomique suivant :

CO²H (1), HCl (2), (OH)² (3), CO²H (4), HCl (5), (OH)² (6)

Fig. 388.

La modification incolore et stable est à peine soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle se décompose par la chaleur sans entrer en fusion.

IV

ACIDES $C^{18}H^{8}O^{12}$.

I. — Acide daphnétique.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{12} = C^{18}H^{2}O^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{3}(O^{4})$.

Atom... $C^{4}H^{8}O^{6} = (OH)^{3}.C^{6}H^{3}.CH^{2} : CH.CO^{2}H$.

On ne connaît qu'un dérivé diéthylé, l'*acide diéthyldaphnétique*, $C^{26}H^{14}O^{10}$, en atomes :

$$C^{13}H^{14}O^{5} = (C^{2}H^{5}O)^{2}.C^{6}H(OH)\left\langle\begin{matrix} O - CO \\ CH : CH. \end{matrix}\right.$$

On obtient ce dérivé en chauffant la monobromodiéthyldaphnétine, $C^{26}H^{13}BrO^{8}$, avec de la potasse alcoolique, jusqu'à ce qu'une affusion d'eau ne donne plus de précipité; on chasse l'alcool et on précipite par l'acide chlorhydrique.

L'acide diéthyldaphnétique cristallise en longues aiguilles, présentant l'aspect de l'amiante; il fond à 154 degrés (Will et Jung).

II. — Acide diméthylpyrondicarbonique.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{12}$.

Atom... $C^{9}H^{8}O^{6} = O \langle \begin{matrix} C(CH)^{3} : C(CO^{2}H) \\ C(CH^{3}) : C(CO^{2}H) \end{matrix} \rangle CO.$

Fig. 389.

L'éther diéthylique correspondant a été préparé synthétiquement par Conrad et Guthzeit en ajoutant à une solution benzinique d'oxychlorure de carbone une quantité théorique d'éther cupro-acétylacétique dissous dans la benzine; on fait le mélange peu à peu, en agitant et en refroidissant fortement. Au bout de quelques heures, on ajoute de l'eau, on distille la benzine et on reprend le résidu par l'éther.

C'est un éther fusible à 80 degrés, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, les acides acétique, sulfurique et chlorhydrique concentrés. Traitée par la potasse, la solution alcoolique donne un liquide jaune rougeâtre, réaction qui appartient à quelques éthers, notamment à l'éther chélidonique (C. et G.).

L'ammoniaque agit comme la potasse en donnant un dérivé fusible à 221 degrés, $C^{26}H^{17}AzO^{10}$, qu'on peut considérer comme du diméthylpyridone-dicarbonate d'éthyle.

La méthylamine et l'aniline engendrent des dérivés analogues (C. et G.).

III. — Acide carbodéhydracétique.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{12}$.

Atom... $C^{9}H^{8}O^{6} = CH^{3}CO . CH.CO. \; C.CO^{2}H$
$\qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad \|$
$\qquad\qquad\qquad CO—O—C.CH^{3}.$

Fig. 390.

D'après Pechmann, l'acide acétone-dicarbonique, $C^{10}H^{6}O^{10}$, donne un dérivé diacétylé, $2\,C^{4}H^{2}O^{2}(C^{10}H^{6}O^{10})$, qui, par perte d'eau, se convertit en acide carbodéhydracétique :

$$2\,C^{4}H^{2}O^{2}(C^{10}H^{6}O^{10}) = H^{2}O^{2} + C^{18}H^{8}O^{12}.$$

Ce nouvel acide se dédouble facilement à son tour en gaz carbonique et acide déhydracétique, ce qui fournit un bon mode de préparation de ce dernier en partant de l'acide citrique.

Pour le préparer, on verse sur l'acide acétone-dicarbonique 2 ou 3 parties d'anhydride acétique, en refroidissant vers zéro. Lorsque la dissolution est effectuée, on chauffe quelques instants au bain-marie, et, après refroidissement, on traite le produit par l'eau, puis on purifie l'acide qui reste en le dissolvant dans le carbonate sodique et en le précipitant par l'acide sulfurique dilué.

L'acide déhydracétocarbonique se dépose dans l'eau chaude en lamelles soyeuses, fondant à 154 degrés. Il subit la majeure partie des réactions de l'acide déhydracétique; les alcalis bouillants le convertissent en ce dernier qui, lui-même, se dédouble ensuite en acide carbonique et en acétone.

Il donne naissance à des sels monométalliques qui sont neutres, et à des sels dimétalliques à réaction alcaline.

Le *sel monopotassique*, $C^{18}H^{7}KO^{12} + 2\,H^{2}O^{2}$, est en aiguilles feutrées, dont la solution aqueuse est précipitée par l'alcool.

Le *sel dipotassique*, $C^{18}H^{6}K^{2}O^{12}$, présente les mêmes caractères.

Les *sels de sodium* ressemblent aux précédents.

Les sels alcalins monométalliques précipitent à l'état cristallin les sels de baryum, de calcium, de zinc et d'argent. Avec les sels dimétalliques, on n'obtient que des précipités amorphes.

L'*éther monométhylique*, $C^{2}H^{2}(C^{18}H^{8}O^{12})$, préparé au moyen du sel d'argent et de l'iodure de méthyle, cristallise en lamelles incolores, fusibles à 65 degrés (Pechmann).

La *phénylhydrazide*, obtenue en solution acétique, est une poudre cristalline, d'un jaune citron, fusible à 190-191 degrés. En présence d'un excès de phénylhydrazine, on obtient des aiguilles incolores, brillantes, solubles dans les alcalis, fondant à 259-260 degrés, distillables sans décomposition.

Par l'action du brome sur l'acide déhydracétocarbonique, il se fait un peu d'acide bromodéhydracétique, fusible à 134 degrés, et surtout un dérivé pentabromé, le pentabromacétylacétone, $C^{10}H^{3}Br^{5}O^{4}$, en atomes :

$$C^{5}H^{3}Br^{5}O^{2} = CH^{2}Br.CO.CHBr\ (?).$$

L'aniline donne naissance à trois produits :

1° L'*anilide proprement dit*, $C^{30}H^{13}AzO^{10}$, qui est en petites aiguilles feutrées, solubles dans la benzine et le chloroforme, à chaud dans le carbonate sodique et l'alcool bouillant;

2° Le *méthylphénylacétylpiridone*, isomère avec le phényllutidone;

3° Un *amide de l'aniline*, $C^{42}H^{18}Az^{2}O^{8}$, qui se forme en présence d'un excès d'aniline. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, feutrées, fusibles à 156-157 degrés (P.).

V

ACIDES $C^{20}H^{10}O^{12}$.

ACIDE DE GOLDSCHMIEDT.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{6}$.

Il a été obtenu par Goldschmiedt en fondant 1 partie de gomme ammoniaque du Maroc avec 4-5 parties de potasse caustique dissoute dans un peu d'eau; après refroidissement, on ajoute de l'eau, on acidule par l'acide sulfurique et on agite avec l'éther; ce dernier donne à l'évaporation un résidu qu'on reprend par l'eau; on précipite le soluté par l'acétate de plomb et on décompose le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré. Les eaux mères contiennent de la résorcine.

L'acide libre est en cristaux microscopiques, peu solubles dans l'eau; il se dissout mieux dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 265 degrés. Le perchlorure de fer développe dans sa solution aqueuse une belle coloration violette, qui vire au rouge par l'addition du carbonate de soude.

Cet acide paraît identique avec celui qui a été signalé par Barth et Hlasiwetz en fondant différentes résines avec la potasse. Il est à noter que la gomme ammoniaque commerciale ne fournit par fusion avec la potasse que de la résorcine (G.).

VI

ACIDES $C^{22}H^{12}O^{12}$.

ACIDE DÉHYDROPROPIONYLACÉTOCARBONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{6} = CH^{3}CH^{2}.CO.CH.CO.C.CO^{2}H$
$CO—O—C.C^{2}H^{5}$.

Il se prépare comme l'acide carbodéhydracétique, au moyen de l'acide acétone-dicarbonique et de l'anhydride propionique :

$$2C^{6}H^{4}O^{2}(C^{10}H^{6}O^{10}) = H^{2}O^{2} + C^{22}H^{12}O^{12}.$$

Il cristallise en lamelles incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 114-115 degrés.

A l'évaporation, son sel potassique fournit du déhydropropionylacétate de potassium; en traitant ce sel par l'acide acétique, on obtient l'*acide déhydropropionylacétique*, $C^{20}H^{12}O^{8}$ (Pechmann).

VII

ACIDES $C^{32}H^{22}O^{12}$.

ACIDE BILIQUE.

Equiv... $C^{32}H^{22}O^{12}$.
Atom... $C^{16}H^{22}O^{6}$.

En oxydant avec ménagement l'acide cholalique, Egger est parvenu à isoler un nouvel acide intermédiaire entre cet acide et l'acide cholestérique.

On chauffe 30 grammes d'acide cholalique avec 60 grammes de bichromate de potassium et 32cc,5 d'acide sulfurique étendu au préalable de 260 centimètres cubes d'eau. Lorsque la masse, d'abord épaisse et visqueuse, est devenue solide et grenue, on interrompt l'opération et on filtre le liquide chaud; l'acide bilique se sépare sous forme de pellicules cristallines. Les eaux mères en fournissent une certaine quantité à l'évaporation, et les produits d'oxydation insolubles en cèdent aussi à l'eau bouillante. On purifie le produit brut par cristallisation dans l'eau.

L'acide bilique est en petits cristaux incolores, groupés en mamelons aiguillés; il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'éther et surtout dans l'alcool. Chauffé brusquement, il fond vers 190 degrés; mais, si on élève lentement la température, il commence à brunir et à s'agglomérer vers 140 degrés et ne fond pas encore à 210 degrés. Il ne donne pas la réaction violette des acides biliaires avec le sucre et l'acide sulfurique. Les oxydants le convertissent en un mélange d'acides cholestérique et pyrocholestérique (E.).

C'est un acide bibasique qui ne paraît susceptible que de fournir des sels amorphes.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{32}H^{20}K^{2}O^{12}$, est à la fois soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel acide*, $C^{32}H^{21}KO^{12}$, est insoluble dans l'alcool.

Les *sels de baryum* présentent les mêmes caractères.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités amorphes, insolubles dans l'eau (E.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{12}$.

ANDERSON. — Oxydation de la narcotine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI, 194.
BENCKISER et VIETZKI. — Acide rhodizonique. *Soc. chim.*, XLV, 670; XLIX, 203.
BLYTH. — Oxydation de la narcotine par le chlorure de platine. *Soc. chim.*, L, 43.
BRUNNER et SENHOFER. — Introduction directe du groupe carboxyle dans les phénols et les acides aromatiques. *Soc. chim.*, XXXV, 189.
CHOJNACKI et LIEBERMANN. — Action de l'acide sulfurique sur les acides opianique et hémipinique. *Soc. chim.*, XV, 283.

Claisen. — Sur la synthèse de l'acide chélidonique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 213.
Conrad et Guthzeit. — Action de l'oxychlorure de carbone sur l'éther cupro-acétylacétique. *Soc. chim.*, XLVII, 73.
Egger. — Acide bilique dérivé de l'acide cholalique. *Soc. chim.*, XXXIV, 57.
Goldschmiedt. — Action de la potasse sur une gomme-résine du Maroc. *Soc. chim.*, XXXI, 457.
Grune. — Recherches sur l'acide azo-opianique. *Soc. chim.*, XLVII, 709.
Hahle et Schmidt. — Acides pyrocatéchine-carboniques. *Soc. chim.* [3], VI, 874.
Haitinger et Lieben. — Recherches sur l'acide chélidonique. *Soc. chim.*, XLIII, 490; XLV, 779.
Hantzsch et Zeckendorf. — Acide dichlorhydroquinon-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLIX, 513.
Herrmann. — Recherches sur l'éther succinylsucciniquc. *Soc. chim.*, XXV, 302; XXVIII, 271; XXXVIII, 296.
— Acide hydroquinon-p-dicarbonique. *Ibid.*, XLVI, 856.
Hilsebein. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide méconique : acide chloroméké-nique. *Soc. chim.*, XLVI, 237.
Königs et Heymann. — Oxydation des homologues des phénols. *Soc. chim.*, XLIX, 269.
Lercr. — Acide chélidonique et dérivés. *Soc. chim.*, XLIII, 491.
Lewy et Tiemann. — Sur la résorcène-dialdéhyde, la résorcylaldéhyde et quelques-uns de leurs dérivés. *Soc. chim.*, XXX, 298.
Liebermann. — Dérivés de l'acide opianique. *Soc. chim.*, XLVII, 704. — Acide nitrohémipi-nique. *Ibid.*, 706. — Anhydride nitrohémipiniquc. *Ibid.*, 710.
Mendelsohn et Tiemann. — Préparation d'acides isomériques avec l'acide hémipiniquc. *Soc. chim.*, XXIX, 58.
Pechmann. — Acide carbodéhydracétique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 761; [3], IX-X, 966.
— Acide déhydropropionylacétocarbonique. *Ibid.*, 966.
Prinz. — Recherches sur l'acide opianique : acide nitrohémipinique. *Soc. chim.*, XXXVII, 376.
Rossin. — Dérivés de l'acide méta-hémipinique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 345.
Salomon. — Oxydation de la pseudo-méconine. *Soc. chim.*, XLVIII, 579.
Wegscheider. — Dérivés et constitution des acides opianique et hémipinique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 459.
Will et Jung. — Recherches sur la daphnétine : acide diéthyldaphnétique. *Soc. chim.*, XLIV, 152.
Wöhler. — Recherches sur les produits d'oxydation de la narcotine. *Ann. phys. et chim.* [3], XII, 230.
Wright et Beckett. — Sur la narcotine et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXVI, 87.

CHAPITRE V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{12}$.

Les acides qui répondent à cette formule et qui proviennent par oxydation de dérivés trisubstitués de la benzine, comme les acides trimésique, hémimellique, trimellitique, isophtalacétique, etc., sont des acides tribasiques à fonction simple (voy. p. 1401). Il ne reste ici à décrire que des acides aldéhydiques que les oxydants transforment en oxyacides tribasiques, et des acides peu connus, à équivalents élevés, les acides cholaniques par exemple.

I

ACIDES $C^{16}H^{4}O^{12}$.

ACIDE QUINONDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{4}O^{12}$.
Atom... $C^{8}H^{4}O^{6}$.

On ne connaît que l'éther qui correspond à son dérivé dichloré.

Acide dichloroquinondicarbonique.

Équiv... $C^{16}H^{2}Cl^{2}O^{12}$.
Atom... $C^{8}H^{2}Cl^{2}O^{6} = C^{6}Cl^{2}(CO^{2}H)^{2}O^{2}$.

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{16}H^{2}Cl^{2}O^{12})$, en atomes :

$$C^{12}H^{10}Cl^{2}O^{6} = C^{6}Cl^{2}O^{6}(C^{2}H^{5})^{2},$$

s'obtient en faisant réagir le chlore sur les éthers quinonhydrodicarbonique et succinylsuccinique, en solution alcoolique.

Il cristallise en aiguilles verdâtres, fusibles à 195 degrés, peu solubles dans l'éther. Le chlore qu'il renferme est éliminé par une lessive concentrée de soude avec formation d'éther dioxyquinon-dicarbonique, fusible à 152 degrés. Avec l'ammoniaque, on obtient l'éther p-diamidoquinon-dicarbonique. Réduit par la poudre de zinc en solution acétique, il fixe une molécule d'hydrogène et

se convertit en un dérivé incolore, qui cristallise en aiguilles fusibles à 123 degrés, l'éther dichlorohydroquinon-dicarbonique, $2C^4H^4(C^{16}H^4Cl^2O^{12})$.

II

ACIDES $C^{18}H^6O^{12}$.

I. — Acide aldéhydo-(a)-oxyisophtalique.

Équiv... $C^{18}H^6O^{12} = C^{18}H^4(\underline{H^2O^2})(O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^9H^6O^6 = OH.C^6H^2(CHO)(CO^2H)^2$.

Fig. 391.

Ce composé, qui est à la fois un acide bibasique, un phénol et un aldéhyde, prend naissance, en même temps que l'acide p-aldéhydo-salicylique, $C^{16}H^6O^8$, lorsqu'on fait bouillir 1 partie d'acide a-oxyisophtalique avec 1,5 partie de potasse, 3 parties d'eau et 1,5 partie de chloroforme (Reimer).

Pour séparer les deux acides, on les dissout dans un excès d'ammoniaque, on ajoute du chlorure d'ammonium et du sulfate de magnésie. Au bout de quelques jours, il se dépose un sel magnésien, cristallin, peu soluble, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide aldéhydo-(a)-oxyisophtalique cristallise dans l'eau en aiguilles blanches, feutrées, fondant vers 260 degrés en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Le chlorure ferrique colore ses solutions en rouge sang.

Fondu avec la potasse caustique, il reproduit son générateur, l'acide oxyisophtalique. Oxydé à froid par le permanganate, en solution alcaline, il fournit l'acide oxytrimésique ou phénol tricarbonique, $C^{18}H^6O^{14}$, corps qui cristallise dans l'eau en petits prismes fusibles à 270 degrés (Ost).

Ses sels alcalins neutres sont incolores; en présence d'un excès d'alcali, les solutions sont jaunes et douées d'une fluorescence verte.

Les solutions neutres ne sont pas précipitées par les sels de chaux et de magnésie; le chlorure de baryum y produit, avec le temps, un précipité cristallin.

Le *sel d'argent neutre*, desséché dans la cloche sulfurique, a pour formule:

$$C^{18}H^4Ag^2O^{12} + H^2O^2.$$

Il est peu stable et noircit à 100 degrés.

Le *sel acide*, obtenu avec l'acide libre et l'azotate d'argent, est un corps cristallin, soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel de cuivre*, récemment précipité, est soluble dans l'ammoniaque. A l'ébullition, il se sépare à l'état insoluble (R.).

II. — Acide aldéhydo-(v)-oxyisophtalique.

Équiv... $C^{18}H^6O^{12} = C^{18}H^4(\underline{H^2O^2})(O^2)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^9H^6O^6 = OH.C^6H^2(CHO)(CO^2H)^2$.

Fig. 392.

Reimer l'a préparé synthétiquement, comme le précédent, au moyen du chloroforme et de l'acide v-oxyisophtalique.

Il cristallise en faisceaux de longues aiguilles, qui fondent à 237-238 degrés en se décomposant. Ses cristaux, qui retiennent un équivalent d'eau, ressemblent à ceux de son isomère. Ses solutions, qui ont une fluorescence bleue, sont colorées en rouge par le chlorure ferrique.

Les *sels neutres de calcium* et *de magnésium* sont très solubles dans l'eau, tandis que le *sel de baryum* est fort peu soluble (R.).

III. — Acide hydrastique.

Équiv... $C^{18}H^6O^{12} = C^{18}H^6O^4(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^9H^6O^{12} = CH^2O^2 : C^6H^2 : (CO^2H)^2$.

Lorsqu'on chauffe l'acide hydrastinique, $C^{22}H^9AzO^{12}$, dérivé de l'hydrastine, avec de l'acide azotique ou de l'acide chromique, il se produit un corps à peine soluble dans l'eau, $C^{20}H^7AzO^8$, qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 227-228 degrés. Lorsqu'on chauffe sa solution alcaline jusqu'à ce qu'elle se trouble et qu'on ajoute, après refroidissement, de l'acide chlorhydrique, il se dépose un acide azoté, fusible à 224 degrés, $C^{20}H^{11}AzO^{12}$; en continuant à chauffer la solution alcaline, il se dégage de la méthylamine et l'addition d'acide chlorhydrique précipite l'acide hydrastique :

$$C^{20}H^7AzO^8 + 2KHO^2 = C^2H^5Az + C^{18}H^4K^2O^{12}.$$

L'acide hydrastique cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, fondant à 175 degrés, en se transformant en anhydride.

L'acide azotique fumant le transforme en un corps $C^{14}H^4Az^2O^{12}$, fusible à 101 degrés, identique avec l'éther méthylénique de la diuitropyrocatéchine, obtenu par Jobst et Hesse en traitant l'acide pipéronylique par l'acide azotique fumant, d'où il suit que l'acide hydrastique lui-même est probablement l'éther méthylénique d'un acide o-dioxyphtalique (Freund et Lachmann).

Le *sel acide d'ammonium*, $C^{18}H^5(AzH^4)O^{12}$, cristallise en aiguilles soyeuses, qui s'agglutinent vers 210 degrés et fondent à 245-250 degrés.

Le *sel acide de méthylamine*, $C^{18}H^5(C^2H^5Az)O^{12}$, s'obtient directement par l'action de la lessive de potasse sur le méthylimide, $C^{20}H^7AzO^8$, jusqu'à ce que la solution se trouble. Il se sépare sous forme d'un liquide huileux, qui se concrète par le refroidissement.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^4Ba^2O^{12} + H^2O^2$, se dépose en lamelles à l'évaporation.

Le *sel de cuivre acide*, $C^{18}H^5CuO^{12}$, est un précipité cristallin.

Le *sel neutre*, $C^{18}H^4Cu^2O^{12}$, cristallise en tables ou en prismes.

Le *sel acide d'argent*, $C^{18}H^5AgO^{12}$, est un précipité cristallin.

Le *sel neutre*, $C^{18}H^4Ag^2O^{12}$, est un précipité blanc, insoluble (F.).

L'*hydrastimide*, $C^{18}H^5AzO^8$, qui se produit lorsqu'on chauffe le sel acide d'ammonium, cristallise en tables irisées, qui fondent à 275-277 degrés et qui sont sublimables.

L'*éther monométhylique*, $C^2H^2(C^{18}H^6O^{12})$, s'obtient au moyen du sel monoargentique et de l'iodure de méthyle. Il cristallise en tétraèdres, fusibles à 136 degrés, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Neutralisée par l'ammoniaque et additionnée d'azotate d'argent, sa solution aqueuse donne un précipité cristallin, $C^2H^2(C^{18}H^5AgO^{12})$, fusible à 217 degrés.

Anhydride hydrastique.

Équiv... $C^{18}H^4O^{10}$.
Atom... $C^9H^4O^5$.

Il se forme lorsqu'on chauffe l'acide libre à 180 degrés.

Il cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles, fusibles à 175 degrés (F.).

Acide dichlorohydrastique.

Équiv... $C^{18}H^4Cl^2O^{12}$.
Atom... $C^9H^4Cl^2O^6 = CCl^2 : C^6H^2(CO^2H)^2$.

Lorsqu'on chauffe à 175-180 degrés l'acide hydrastique avec quatre molécules de perchlorure de phosphore, et qu'on verse le produit liquide dans l'eau glacée, il se dépose une huile épaisse, peu stable, que l'eau décompose peu à peu avec dégagement d'acide chlorhydrique. Ce liquide est sans doute le chlorure de l'acide dichlorohydrastique ; au contact de l'eau, l'acide dichloré se sépare à l'état amorphe.

Il cristallise dans la ligroïne en lamelles incolores, fusibles à 142-144 degrés (F.).

Avec une plus grande quantité de perchlorure et en chauffant vers 195 degrés, l'acide hydrastique fournit un corps cristallin, ne se décomposant que très lentement sous l'influence de l'eau, sans doute l'hexachlorure dichlorohydrastique, que l'ébullition prolongée avec l'eau convertit en acide nor-m-hémipinique, décrit récemment par Rossin, $C^{16}H^{8}O^{14}$, en atomes :

$$C^8H^8O^7 = C^2H^2(H^2O)^2.(CO^2H)^2.$$

En s'appuyant sur les faits qui précèdent, Freund attribue à l'acide hydrastique le schéma suivant :

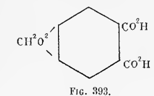


Fig. 393.

III

ACIDES $C^{20}H^8O^{12}$.

I. — Acide naphtoxalique.

Équiv... $C^{20}H^8O^{12}$.
Atom... $C^{10}H^8O^6$.

En traitant la naphtaline $C^{20}H^8$ par l'acide hypochloreux, selon la méthode de Carius, Neuhoff a obtenu une chlorhydrine qui, saponifiée par la potasse, fournit un alcool tétratomique, l'alcool naphténique, $C^{20}H^{12}O^8$.

Attaqué par l'acide azotique dilué, cet alcool engendre l'acide naphtoxalique :

$$C^{20}H^{12}C^8 + 4O^2 = 2H^2O^2 + C^{20}H^8O^{12}.$$

Cet acide cristallise en prismes assez solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il est très stable : au-dessus de 100 degrés, il se sublime en beaux prismes rhomboïdaux obliques.

Le *sel de baryum*, qui est cristallisable, est soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^6Ag^2O^{12}$, est un précipité amorphe, jaune clair (N.).

II. — Acide dioxynaphtalique.

Équiv... $C^{20}H^8O^{12}$.
Atom... $C^{10}H^8O^6$.

On fait bouillir l'acide chloroxynaphtalique, $C^{20}H^7ClO^{10}$, avec de l'eau de baryte :

$$C^{20}H^7ClO^{10} + H^2O^2 = ClH + C^{20}H^8O^{12}.$$

On le purifie en passant par le sel de baryum.

Il cristallise en prismes monocliniques, fusibles à 120 degrés, se décomposant à une température plus élevée. Il est insoluble dans la benzine, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'acide nitrique l'oxyde avec formation d'acide phtalique (Hermann).

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^7KO^{12} + H^2O^2$, cristallise en aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^7BaO^{12}$, est en prismes monocliniques, solubles dans 80 parties d'eau à 28 degrés.

Le *sel neutre*, $C^{20}H^6Ba^2O^{12} + 3H^2O^2$, est en fins prismes rhombiques.

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^6Pb^2O^{12} + 2PbHO^2$, est un précipité cristallin qu'on prépare en faisant bouillir l'acide avec un excès d'acétate de plomb. Il est peu soluble. Sa solution dans l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique donne un sel acide, peu soluble, cristallisant en colonnettes, qui paraissent avoir pour formule :

$$C^{20}H^7PbO^{12} + 5Aq.$$

Le *sel de cuivre* a pour composition :

$$3C^{20}H^6Cu^2O^{12} + C^{20}H^8O^{12} + 2H^2O^2.$$

On connaît aussi un *sel double ammoniacal*,

$$C^{20}H^6(AzH^4)CuO^{12},$$

qui cristallise en prismes bleus, appartenant au système orthorhombique.

III. — Acide oxyméthylbenzoyldicarbonique.

Équiv... $C^{20}H^8O^{12}$.
Atom... $C^{10}H^8O^6 = CO^2H.C^7H^6O.CO.CO^2H$.

Le *dérivé dibromé*, $C^{20}H^6Br^2O^{12} + H^2O^2$, en atomes :

$$C^{10}H^6Br^2O^{12} + H^2O^2 = CO^2H.C^7H^4Br^2O.CO.CO^2H + H^2O,$$

a été préparé par Will et Leymann en chauffant une solution alcaline de β-bromocarmin, $C^{22}H^5Br^3O^8$, avec une solution diluée de permanganate de potassium; la solution filtrée est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther; à l'évaporation de l'éther, il reste un résidu qu'on fait bouillir avec de l'eau; il se scinde en un corps cristallin, insoluble, et en une partie soluble qui cristallise à l'évaporation dans le vide : c'est l'acide dibromé.

Il cristallise dans l'eau en prismes incolores, vitreux, avec une molécule d'eau; il devient anhydre à 100 degrés et fond à 230 degrés. Il est soluble dans les dissolvants usuels et perd de l'acide carbonique au-dessus de son point de fusion (W. et L.).

IV

ACIDE HEXACROLIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{24}O^{12}$.
Atom... $C^{18}H^{24}O^{6}$.

Ce corps, polymère de l'acroléine, a été découvert en 1862 par Carius. Il se forme lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'acroléine dans une solution alcoolique de potasse; il prend également naissance lorsqu'on traite l'acroléine par la potasse aqueuse ou l'oxyde d'argent. Avec la potasse alcoolique, il se manifeste une vive réaction, et il se forme un produit solide, qui reste en solution dans l'alcool; la solution, quoique bien refroidie, s'échauffe peu à peu, brunit et entre en ébullition. L'eau ne donne lieu à aucun précipité, mais les acides déterminent la formation d'un précipité jaune, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, l'alcool et l'éther; ces derniers, à l'évaporation, laissent comme résidu une huile jaune, qui se solidifie peu à peu, fond sous l'eau et donne avec l'alcool un soluté qui rougit le papier de tournesol.

L'acide hexacrolique émet à chaud des vapeurs acides et fournit ensuite des produits huileux à odeur repoussante. Il décompose à l'ébullition les carbonates alcalins; il forme alors des sels incristallisables, solubles dans l'eau et dans l'alcool. C'est un corps très stable, que l'amalgame de sodium ne modifie pas, comme pourrait le faire croire la facilité avec laquelle l'acroléine et l'acide acrylique fixent de l'hydrogène.

Le *sel de sodium*, $C^{36}H^{23}NaO^{12}$, est brun, amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{33}H^{22}CaO^{12}$, est un précipité jaune, floconneux, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{23}BaO^{12}$, est amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool (C.).

Les autres sels sont insolubles dans l'eau.

V

ACIDE CHOLANIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{28}O^{12}$.
Atom... $C^{20}H^{28}O^{6}$ (1).

Acide encore mal connu, obtenu par Tappeiner en oxydant l'acide cholalique, $C^{48}H^{40}O^{10}$, par le chlorate de potassium et l'acide sulfurique. Il se produit en même temps des acides gras, de l'acide cholestérique et de l'acide

(1) D'après Latschinoff, l'acide cholanique a pour formule $C^{50}H^{38}O^{14} + {}^1/_2$ Aq.

isocholanique. Il prend encore naissance lorsqu'on oxyde l'acide choléique, $C^{50}H^{42}O^{8}$, au moyen du permanganate, en solution acide (Latschinoff).

Dans un ballon de 2 litres contenant 50 grammes d'acide cholalique, on ajoute 200 grammes de bichromate de potassium, 300 grammes d'acide sulfurique et 800 grammes d'eau. La température monte jusqu'à 60-90 degrés, et même 100 degrés, pour s'abaisser graduellement. Dans la première phase, il se produit d'abord de l'acide cholestérique, puis des acides gras, notamment les acides stéarique et palmitique, l'acide cholanique ne prenant naissance que lorsqu'on chauffe ensuite le mélange. Pour l'isoler, on dissout dans la baryte le produit insoluble de l'oxydation, on précipite l'excès de baryte par le gaz carbonique, et on évapore à cristallisation la solution filtrée, à basse température; on porte alors le tout à l'ébullition : le sel de baryum, très peu soluble à chaud, se précipite; on le recueille sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, on le reprend par l'eau froide et on décompose le sel par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise à chaud dans l'alcool en prismes déliés, anhydres, groupés en faisceaux; il exige 9000 parties d'eau froide pour se dissoudre et environ 4000 parties d'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en cristaux feutrés. La solution alcoolique est dextrogyre :

$$[\alpha]_D = +53^\circ.$$

1 partie d'acide se dissout dans 73 parties d'alcool à 98°,5, et dans 3726 parties d'éther froid; il se dissout aussi dans l'acide sulfurique et le soluté est fluorescent, comme celui de l'acide cholalique; ses solutions ne donnent pas la réaction de Pettenkofer.

Il n'est pas modifié à 250 degrés; il fond vers 285 degrés, en se décomposant (L.).

Il est attaqué lentement par le mélange chromique. Chauffé avec l'acide nitrique étendu, il fournit de l'acide choléocamphorique, $C^{20}H^{16}O^{8}$, et de l'acide pseudocholoïdonique, $C^{32}H^{24}O^{14}$ (T.).

Il forme avec les bases deux séries de sels : les premiers ont pour formule générale $C^{40}H^{27}MO^{12}$; les seconds, $C^{80}H^{51}M^{5}O^{12}$, peuvent être considérés comme des sels doubles :

$$C^{40}H^{26}M^{2}O^{12} + C^{40}H^{25}M^{3}O^{12}.$$

Le *sel de potassium*, $C^{80}H^{51}K^{5}O^{24} + 6H^{2}O^{2}$, se prépare en faisant bouillir la solution alcoolique de l'acide avec du carbonate de potassium. Il cristallise en prismes déliés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Latschinoff admet que ce sel a pour formule :

$$C^{50}H^{35}K^{3}O^{14} + 4H^{2}O^{2}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{80}H^{51}Ba^{5}O^{24} + 10Aq$, est amorphe, beaucoup plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. Avec quatorze équivalents d'eau, il cristallise dans l'eau en croûtes blanches (T.).

Sa solution aqueuse, traitée par l'acide carbonique, fournit un sel barytique,

$$C^{40}H^{27}BaO^{12} = H^2O^2,$$

qui est légèrement acide, peu soluble à froid et qui cristallise en aiguilles dans l'eau bouillante (T.).

D'après Latschinoff, le *sel neutre de baryum* a pour formule :

$$C^{50}H^{35}Ba^3O^{14} + {}^1/_2 Aq.$$

Il se présente en lamelles groupées circulairement, solubles dans 24-25 parties d'eau à 18 degrés ; pouvoir rotatoire à la même température :

$$[\alpha]_D = + 49°,37.$$

En traitant une solution alcoolique d'acide cholanique par le tiers de la quantité équivalente d'eau de baryte, on obtient un précipité volumineux, qui est un mélange de sels mono et dibarytiques ; le premier :

$$C^{50}H^{37}BaO^{14} + Aq,$$

se dépose par le refroidissement en croûtes cristallines. A l'évaporation, la solution fournit le sel dibarytique,

$$C^{50}H^{36}Ba^2O^{14} + Aq.$$

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités blancs, amorphes.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{50}H^{38}O^{14})$, obtenu avec le sel plombique et l'iodure d'éthyle, fond à 130-131 degrés (L.).

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{50}H^{38}O^{14})$, cristallise en aiguilles fusibles à 174-176 degrés (L.).

Ces éthers jouissent encore de la fonction acide ; ils forment des sels alcalins très solubles dans l'eau, des sels de baryum et de plomb peu solubles.

L'*éther triméthylique*, $3C^2H^2(C^{50}H^{38}O^{14})$, fond à 121 degrés.

L'*éther triéthylique*, $3C^4H^4(C^{50}H^{38}O^{14})$, préparé au moyen du sel d'argent et de l'iodure d'éthyle, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 75-76 degrés.

A l'ébullition avec la soude ou la baryte, ces éthers ne sont que partiellement saponifiés et transformés en éthers diacides.

L'*éther mono-éthylique*, $C^4H^4(C^{50}H^{38}O^{14}) + {}^1/_2 Aq$, est en fines aiguilles, fusibles à 188-190 degrés, tandis que l'éther méthylique correspondant ne fond qu'à 206-207 degrés.

Ces deux éthers acides fournissent, d'ailleurs, des sels alcalins, barytique et calcique, solubles dans l'eau et dans l'alcool (L.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{12}$.

CARIUS. — Action de la potasse sur l'acroléine : acide hexacrolique. *Bull. Soc. chim.*, V, 214 (1863). — *Soc. chim.*, X, 45.
FREUND. — Recherches sur l'hydrastine : acide hydrastique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 563.
FREUND et LACHMANN. — Sur l'hydrastine et l'acide hydrastique. *Soc. chim.* [3], V, 102.
HANTZSCH et ZECKENDORFF. — Acide dichloroquinon-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLVIII, 390.
HERMANN. — Acide dioxynaphtalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLI, 67.
LATSCHINOW. — Acides cholanique et bilianique. *Soc. chim.*, XLVI, 818, 874.
— Acides isocholanique et isobilianique. *Ibid.*, XXXVIII, 523; XLVI, 491 ; XLVII, 169.
NEUHOFF. — Sur l'alcool naphténique et l'acide qui en dérive. *Soc. chim.*, VI, 66.
REIMER. — Action du chloroforme sur les acides α et β-oxyisophtaliques en solution alcaline. *Soc. chim.*, XXXI, 328.
TAPPEINER. — Oxydation de l'acide cholalique au moyen du permanganate de potassium et de l'acide sulfurique. *Soc. chim.*, XXXII, 347; XXXIV, 60.
WILL et LEYMANN. — Recherches sur la cochenille : acide dibromoxyméthylbenzoyldicarbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 429.

CHAPITRE VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{12}$; $C^{2n}H^{2n-16}O^{12}$ ET $C^{2n}H^{2n-18}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{22}H^{8}O^{12}$.

ACIDE LIMETTIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{8}O^{12}$.
Atom... $C^{11}H^{8}O^{6}$.

Acide encore mal connu, signalé par Wohl parmi les produits d'oxydation des essences du *Citrus limetta* et du romarin.

Il est cristallin, volatil, peu soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{6}Ag^{2}O^{12}$, est un précipité peu soluble dans l'eau.

II

ACIDES $C^{24}H^{10}O^{12}$.

I. — ACIDE CORTICIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^{6}$.

Lorsqu'on épuise le liège râpé par de l'alcool à 95 degrés, le soluté alcoolique abandonne d'abord à l'évaporation de l'alcool phellique, $C^{34}H^{28}O^{2}$, sorte de phénol, qui n'est autre chose que la *cérine* de Chevreul, puis de l'acide décacrylique, $C^{20}H^{18}O^{4}$. Le résidu de l'évaporation abandonne à l'eau bouillante l'acide corticique, qui se dépose par le refroidissement sous forme d'un précipité rouge brun, couleur de cannelle, peu soluble à froid. Il se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge foncé (Siewert).

II. — Acide de Michael.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^{6} = CH^{3}.CO.CH(CO^{2}H).CO.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{24}H^{10}O^{12})$, a été formé synthétiquement par Michael en faisant réagir le sodacétylacétate d'éthyle sur l'anhydride phtalique, dissous à chaud dans l'alcool absolu. Il se fait un dépôt d'aiguilles blanches, qu'on reprend par l'eau; on acidule par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther. Ce dernier abandonne à l'évaporation un liquide huileux, soluble dans les alcalis, ayant pour formule $C^{28}H^{14}O^{12}$. Lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100 degrés, il se dédouble en anhydride phtalique et en éther acétylacétique. Il prend naissance d'après les équations suivantes :

$$C^{16}H^{4}O^{6} + C^{4}H^{4}(C^{8}H^{5}NaO^{6}) = C^{4}H^{4}(C^{24}H^{9}NaO^{12}).$$
$$C^{4}H^{4}(C^{24}H^{9}NaO^{12}) + HCl = NaCl + C^{4}H^{4}(C^{24}H^{10}O^{12}).$$

III

ACIDES $C^{28}H^{14}O^{12}$.

I. — Acide catalpique.

Équiv... $C^{28}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^{14}H^{14}O^{6}$.

On épuise par l'éther les fruits divisés du *Bignonia catalpa*. A l'évaporation, il reste un résidu qu'on débarrasse des matières grasses qu'il renferme au moyen du sulfure de carbone. Il reste un produit résineux, coloré, qu'on traite plusieurs fois par l'alcool; finalement, on obtient un corps cristallin, incolore, ressemblant à la résorcine: c'est un acide bibasique, l'acide catalpique de Sardo.

Il est très soluble dans l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone, fort peu dans l'eau et le chloroforme, assez soluble dans l'alcool. Il fond à 205-207 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{12}Ba^{2}O^{12} + H^{2}O^{2}$, cristallise dans le vide en lamelles d'un blanc éclatant. Sa solution aqueuse, chauffée à l'air, s'altère rapidement, en prenant une couleur rougeâtre.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{12}Ag^{2}O^{12}$, est instable : il brunit à la lumière (S.).

II. — Acide diméthyldicoumarilique.

Équiv... $C^{28}H^{14}O^{12} = C^{28}H^{10}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{14}H^{14}O^{6} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}[C(CH^{3}) : CH.CO^{2}H]^{2}$.

Lorsqu'on fait réagir l'éther chloracétylacétique sur les dérivés sodiques des phénols polyvalents, on n'obtient pas seulement de l'oxycoumarine, mais

encore des polycoumarines. Semblablement, l'éther acétylacétique et les phénols polyvalents donnent, outre les méthyloxycoumarines, des polycoumarines (Hantzsch et Zürcher).

En abandonnant, pendant plusieurs jours, à l'action de l'acide sulfurique concentré, un mélange d'une molécule de résorcine et de deux molécules d'éther et en versant le produit de la réaction dans de l'eau maintenue froide, il se précipite de la diméthyldicoumarine, $C^{28}H^{10}O^{8}$. C'est une poudre cristalline, d'un blanc de neige, très fine, à peine soluble dans les dissolvants neutres, excepté dans l'alcool bouillant. Elle se dissout facilement dans l'ammoniaque et les alcalis, d'où les acides ne la précipitent plus intacte : il y a fixation de deux molécules d'eau et production d'un acide nouveau, l'acide diméthyldicoumarilique.

Cet acide, très soluble dans l'alcool, reproduit facilement son générateur : il suffit de le traiter par l'acide sulfurique concentré ou de le chauffer à 140 degrés.

Il donne avec les sels de cuivre un précipité gris bleu, caractéristique. Ce sel métallique se dissout dans l'acide acétique chaud et la solution abandonne par le refroidissement l'acide libre à l'état cristallin (H. et Z.).

IV

ACIDE BENZYLIDÈNE-DIACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{16}O^{12}$.
Atom... $C^{15}H^{16}O^{6} = C^{6}H^{5}.CH[CH(CO^{2}H).CO.CH^{3}]^{2}$.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{30}H^{16}O^{12})$, prend naissance, en même temps que l'éther $2\,C^{4}H^{4}(C^{30}H^{14}O^{10})$, lorsqu'on ajoute de l'éthylamine dans une solution alcoolique de benzaldéhyde et d'éther acétylacétique :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + 2\,C^{4}H^{4}(C^{8}H^{6}O^{6}) = H^{2}O^{2} + 2\,C^{4}H^{4}(C^{30}H^{16}O^{12}).$$

Cet éther cristallise en longues aiguilles, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. A chaud, il dégage de l'alcool et du gaz carbonique.

Il donne avec le brome un produit de substitution, $C^{38}H^{23}BrO^{12}$, qui fond à 150 degrés (Hantzsch).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{12}$.

HANTZSCH. — Sur l'acide benzylidène-diacétylacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVIII, 2583.

HANTZSCH et ZÜRCHER. — Sur les polycoumarines : acide diméthyldicoumarilique. *Soc. chim.*, XLVIII, 746.

MICHAEL. — Nouvelles réactions du sodacétylacétate d'éthyle : action de l'anhydride phtalique. *Soc. chim.*, XLVIII, 522.

Sardo. — Recherches sur le *Bignonia catalpa* et l'acide catalpique. *Soc. chim.*, XLIV, 302.
Siewert. — Sur les combinaisons extraites du liège; acide corticique. *Soc. chim.*, XI, 171.
Vohl. — Acide limettique. *Jahresb. der Chem.*, 516 (1853).

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{22}H^{6}O^{12}$.

ACIDE PHTALYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{6}O^{12}$.

Atom... $C^{11}H^{6}O^{6} = \overbrace{CO.C^{6}H^{4}.C}^{O} : C(CO^{2}H)^{2}$.

Son éther diéthylique prend naissance, en même temps que les éthers phtaloxymalonique et phtalyldimalonique, lorsqu'on fait réagir le chlorure de phtalyle ou l'anhydride malonique sur l'éther sodomalonique; ou encore lorsqu'on attaque par le brome l'éther phtalyldimalonique sodé, en solution éthérée :

$$4C^{4}H^{4}(C^{28}H^{8}Na^{2}O^{12}) + 2Br^{2} = 2NaBr + 2C^{4}H^{4}(C^{6}H^{2}Br^{2}O^{8}) + 2C^{4}H^{4}(C^{22}H^{6}O^{12}).$$

A deux molécules d'éther malonique, dissoutes dans cinq à six fois son volume d'éther absolu, on ajoute deux molécules de sodium divisé, on laisse reposer une journée et on additionne le mélange d'une molécule de chlorure de phtalyle; on ajoute de l'eau pour dissoudre le sel marin qui s'est déposé, on décante la couche éthérée et on la distille. Abandonné dans un endroit froid, le résidu abandonne d'abord des cristaux d'éther phtalylmalonique, puis d'éther phtalyloxydimalonique, tandis qu'il reste dans les eaux mères de l'éther malonique et de l'éther phtalylmalonique (Wislicenus).

Purifié par cristallisation dans l'éther, l'éther phtalylmalonique se présente sous forme de prismes courts, brillants, appartenant au système triclinique. Il fond à 74°,5. Il se dissout dans 14 parties d'éther à 9 degrés et dans 1,7 partie seulement à 35 degrés; il est un peu plus soluble dans l'alcool absolu.

Bouilli longtemps avec de l'eau, il se dédouble en acide phtalique et en éther diéthylmalonique; à chaud, une lessive étendue de potasse donne de l'alcool, de l'acide malonique et de l'acide phtalique; avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il y a formation de phtalamide et de malonamide. Traité

par le zinc et l'acide acétique, il fixe deux molécules d'hydrogène et se convertit en éther carbobenzylmalonique, $2C^4H^4(C^{22}H^{14}O^{12})$, corps qui fond à 88 degrés et qui joue le rôle d'un acide monobasique (W.).

II

ACIDES $C^{24}H^8O^{12}$.

ACIDE DIOXYNAPHTALINDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^8O^{12}$.
Atom... $C^{12}H^8O^6$.

Lorsqu'on attaque une solution sulfurique de narcéine par trois fois son poids de permanganate de potassium, en solution à 2 pour 100, il se forme dès la température ordinaire de l'acide narcéique, $C^{30}H^{15}AzO^{16}$. C'est un acide tribasique qui est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Chauffé à 190-200 degrés, il perd une molécule d'acide carbonique, de l'éthylamine et se convertit en acide dioxynaphtaline-dicarbonique :

$$C^{30}H^{15}AzO^{16} = C^2O^4 + C^4H^7Az + C^{24}H^8O^{12}.$$

L'acide dioxynaphtalincarbonique cristallise en longues aiguilles sublimables, blanches, fusibles à 162 degrés. Il est très soluble dans l'alcool et dans le chloroforme, beaucoup moins dans l'alcool et dans l'eau chaude. L'acide iodhydrique le ramène à l'état d'acide naphtalique, $C^{24}H^8O^8$.

Il se comporte avec les bases comme un acide bibasique.

Le *sel de sodium*, $C^{24}H^6Na^2O^{12} + 6H^2O^2$, cristallise dans l'eau en fines aiguilles incolores.

Le *sel acide*, $C^{24}H^7NaO^{12} + 11Aq$, est en aiguilles microscopiques.

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^6Ba^2O^{12} + 2H^2O^2$, est sous forme de petites aiguilles étoilées.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^6Ag^2O^{12}$, est un précipité blanc, pulvérulent (Claus et Meixner).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{12}$.

Claus et Meixner. — Recherches sur la narcéine : acide narcéique et acide dioxynaphtaline-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLIX, 831.

Wislicenus. — Action du chlorure de phtalyle sur l'éther sodomalonique. *Soc. chim.* [3], I, 573.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{22}H^{4}O^{12}$.

ACIDE GRAPHITIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{4}O^{12}$ (?).
Atom... $C^{44}H^{4}O^{6}$ (?).

Cet acide, encore mal connu, a été découvert par Brodie en oxydant le graphite au moyen du chlorate de potassium et de l'acide nitrique.

On purifie du graphite lamelleux de Ceylan en le faisant bouillir avec des acides et le traitant au creuset d'argent par la potasse fondante. On le mélange alors intimement avec trois fois son poids de chlorate de potassium et on chauffe le mélange dans une cornue, avec une quantité d'acide nitrique suffisante pour liquéfier le tout; on maintient la température au bain d'eau, pendant trois ou quatre jours, à une température de 60 degrés, tant qu'il se dégage des vapeurs jaunes; puis on lave le produit avec une grande quantité d'eau par décantation; on la sèche au bain-marie. On la soumet de nouveau au même traitement par le chlorate de potassium et l'acide azotique, et on réitère ces opérations trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le produit ne change plus d'aspect; finalement, on dessèche dans le vide, puis à 100 degrés.

L'acide graphitique est un corps jaune clair, formé de petites lamelles cristallines, transparentes, appartenant au prisme rhomboïdal droit ou oblique, présentant les plus belles couleurs au microscope polarisant.

Lorsqu'on le chauffe, il se décompose avec une sorte d'explosion, en devenant incandescent : il reste un résidu noir, ayant l'aspect du charbon très divisé, l'oxyde pyrographitique de Berthelot. Ce nouveau corps, auquel Brodie donne pour formule $C^{44}H^{2}O^{8}$, est léger, floconneux; traité par le mélange de Brodie, il ne reproduit qu'une faible quantité d'acide graphitique, avec toutes ses propriétés, même les plus spéciales.

L'acide graphitique, insoluble dans l'eau chargée de sels ou d'acides, se dissout en très petite quantité dans l'eau pure; il possède une réaction légèrement acide et paraît susceptible de s'unir aux alcalis. Agité avec de l'ammoniaque étendue, il se convertit en une gelée transparente, sans se dissoudre; l'addition d'un acide sépare de cette combinaison une masse gélatineuse qui, desséchée dans le vide, reste sous forme d'une substance jaune, spongieuse, égale en poids au produit primitif.

Il se décompose rapidement sous l'influence des agents réducteurs; humecté avec une solution de sulfure de potassium, il décrépite et il reste une substance douée de l'aspect et de l'éclat du graphite; même transformation lorsqu'on le

fait bouillir avec une solution acide de chlorure cuivreux ou de chlorure stanneux.

Il paraît susceptible de se combiner à la baryte en deux proportions. Agité avec de l'hydrate de baryte, il fournit une combinaison à laquelle le gaz carbonique enlève la moitié de la baryte qu'elle renferme. Ces composés sont hygroscopiques et détonent à chaud avec plus d'énergie que le générateur (Brodie).

Chauffé à 180 degrés, pendant plusieurs heures, avec 80 parties d'acide iodhydrique d'une densité égale à 2, il se transforme en *acide hydrographitique* (oxyde hydrographitique de Berthelot), corps brun, amorphe, cohérent, insoluble dans les dissolvants usuels.

L'acide hydrographitique se distingue de l'acide graphitique parce qu'il ne se décompose plus avec déflagration et qu'il se boursoufle seulement sous l'influence de la chaleur. Traité par le chlorate de potassium et l'acide nitrique, à trois reprises différentes, il reproduit son générateur avec toutes ses propriétés, même les plus spéciales (Berthelot).

Brodie attribue à l'acide graphitique la formule $C^{22}H^{4}O^{10}$; Berthelot le considère comme un *oxyde* et non comme un acide véritable.

D'après Gottschalk, le corps de Brodie, $C^{22}H^{4}O^{10}$, n'est pas le dernier terme d'oxydation du graphite sous l'influence du chlorate et de l'acide nitrique, mais la substance $C^{22}H^{4}O^{12}$, constituant une masse cristalline jaune, homogène, formée de lamelles transparentes. Il est alors très hygroscopique, altérable à la lumière, qui finit par le noircir complètement, légèrement soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans la benzine, l'esprit de bois, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine; à chaud, il se décompose avec formation d'eau et de gaz carbonique; les solutions alcalines, l'eau de chaux ou de baryte par exemple, le colorent peu à peu, surtout à chaud.

II

ACIDES $C^{28}H^{10}O^{12}$.

I. — Acide ortho-benzodiméthyldifurfurandicarbonique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{6}$.

$CH^{3}C$ — $C.CH^{3}$ — $CO^{2}H.C.O$ — $O.C.CO^{2}H$

Fig. 394.

Préparé synthétiquement par Nuth en faisant réagir sur la pyrocatéchine bisodée deux molécules d'éther chloracétylacétique; on verse le produit de la réaction dans l'acide sulfurique, et, au bout de quelque temps, on précipite par l'eau; l'éther précipité est saponifié par la potasse alcoolique.

Masse jaunâtre, amorphe, insoluble, ressemblant beaucoup à l'isomère *para*.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^8Ba^2O^{12} + 2H^2O^2$, est un précipité blanc, pulvérulent.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{28}H^{10}O^{12})$, cristallise dans l'alcool en prismes courts, fusibles à 155 degrés (N.). Il est insoluble à froid dans la lessive de soude.

II. — Acide m-benzodiméthyl-α-difurfurandicarbonique.

CH^3C $C.CH^3$
$CO^2H.C$ $C.CO^2H$
O O

Fig. 395.

L'éther diéthylique prend naissance, en même temps que l'isomère β, lorsqu'on attaque la résorcine disodique, séchée à 120 degrés dans un courant d'hydrogène, par deux molécules d'éther chloracétylacétique :

$$C^{12}H^4NaO^4 + 2\,C^4H^4(C^8H^5ClO^6) = 2\,NaCl + 2\,H^2O^2 + 2\,C^4H^4(C^{28}H^{10}O^{12}).$$

La réaction est très vive; on chauffe jusqu'à réaction neutre, on reprend le produit de la réaction avec de la benzine, on évapore et on verse le résidu dans de l'acide sulfurique; on ajoute ensuite de l'eau et on agite avec de l'éther. On sépare d'abord des cristaux de l'isomère α, puis, en dernier lieu, de l'éther β, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. On saponifie les éthers par la potasse alcoolique (Hantzsch).

Séparé de sa solution alcaline par l'acide chlorhydrique, l'acide α est sous forme d'une masse gélatineuse, susceptible de se déposer dans l'éther sous forme de cristaux microscopiques; il fond au-dessus de 310 degrés en se décomposant. Il est à peine soluble dans l'eau, peu dans l'éther, davantage dans l'alcool; son soluté est coloré en brun clair par le chlorure ferrique.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{28}H^{10}O^{12})$, cristallise en aiguilles fusibles à 186 degrés; il est peu soluble dans les dissolvants usuels.

III. — Acide m-benzodiméthyl-β-difurfurandicarbonique.

Cet acide, que Hantzsch représente par le schéma suivant :

$C.CH^3$
$C.CO^2H$
O O
$CO^2H.C$ $C.CH^3$

Fig. 396.

est analogue à son isomère α : c'est une masse blanche, microcristalline, à peine soluble dans l'eau bouillante.

L'éther diéthylique, $2C^4H^4(C^{28}H^{10}O^{12})$, beaucoup plus soluble que son isomère, cristallise en aiguilles groupées en sphères, fusibles à 140-141 degrés (H.).

Le *m-benzo-β-diméthyldifurfurane*, $C^{24}H^{10}O^4$, s'obtient en soumettant à la distillation sèche l'acide β. Il passe dans le réfrigérant sous forme d'un produit huileux, qui se concrète en cristaux, fusibles vers 17 degrés, bouillant à 270 degrés sous la pression de 0,72 :

$$C^{28}H^{10}O^{12} = 2C^2O^4 + C^{24}H^{10}O^4.$$

IV. — Acide para-benzodiméthyldifurfurancarbonique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{12} + H^2O^2$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^6 + H^2O = C^6H[O.C(C.CH^3).CO^2H]^2 + H^2O$.

Théoriquement, l'hydroquinon et l'éther chloracétylacétique doivent fournir trois dérivés du furfurane : un éther oxyméthylcoumarilique et deux éthers p-benzodifurfurandicarboniques isomères. Nuth n'a pu isoler que l'un de ces deux derniers.

On chauffe une molécule d'hydroquinon disodé bien sec avec deux molécules d'éther chloré ; on verse le produit lavé dans l'acide sulfurique ; après quelques heures, on précipite par l'eau et on saponifie l'éther par la potasse alcoolique diluée.

Précipité gélatineux, qui se dessèche en une masse jaunâtre, amorphe, à peine soluble, ne fondant qu'au-dessus de 360 degrés.

Les sels sont généralement à peine solubles dans les dissolvants.

Le *sel de baryum* cristallise avec deux molécules d'eau.

Le *sel d'argent* est anhydre.

L'éther diéthylique, $2C^4H^4(C^{28}H^{10}O^{12})$, se dépose dans l'alcool en lamelles brillantes, verdâtres, fusibles à 150 degrés. Il est insoluble dans les alcalis, peu soluble dans l'alcool bouillant.

Le *p-benzoldiméthylfurfurane*, $C^{24}H^{10}O^4$, se prépare en soumettant à la distillation sèche le sel de potassium brut. C'est un liquide huileux, qui se prend en une masse blanche, fusible à 108 degrés, soluble dans les dissolvants usuels.

V. — Acide para-diphénoldicarbonique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{12} = C^{28}H^6(\underline{H^2O^2})^2(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^6 = OH.C^6H^3(CO^2H).C^6H^3(CO^2H).OH$.

Le sel sodique correspondant a été formé synthétiquement par Schmidt et Kretzschmar en faisant réagir l'acide carbonique sur le diphénol sodé :

$$C^{24}H^8Na^2O^4 + 2C^2O^4 = C^{28}H^8Na^2O^{12}.$$

On chauffe dans un autoclave 223 parties de p-diphénol sodé avec 200 parties d'acide carbonique liquide; il faut maintenir la température vers 200 degrés pendant neuf heures. On dissout dans l'eau le produit de la réaction, on filtre sur du noir lavé et on fait un traitement à l'éther pour enlever un peu de diphénol; on précipite la solution saline par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles microscopiques, à saveur légèrement amère; il n'est pas volatil dans la vapeur d'eau et fond à 131 degrés en perdant de l'acide carbonique. Un litre d'eau à 15 degrés n'en prend que 0,052; il est à peine soluble dans la benzine et dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sa solution aqueuse est colorée en bleu violet par le chlorure ferrique; ce réactif colore en bleu indigo la solution sodique, avec dépôt de couleur indigo.

Le diphénol qui a servi à faire la synthèse précédente a été préparé par la méthode de Griess, en traitant la benzidine par l'acide nitreux. Les diphénols isomériques donneront sans doute des acides isomériques.

VI. — Acide rufohydro-ellagique.

Équiv... $C^{28}O^{10}O^{12} + n\,Aq.$

Atom... $C^{14}H^{10}O^{6} + n\,H^{2}O = CH^{2} \begin{cases} C^{6}H(OH)^{3} \\ C^{6}H(OH)^{2}.COH\ (?). \end{cases}$

En traitant l'acide ellagique, $C^{28}H^{6}O^{16}$, par l'amalgame de sodium à 40 pour 100, Cobenzl a obtenu un dérivé de réduction, $C^{14}H^{10}O^{14}$, déjà signalé par Rembold dès l'année 1870. En prolongeant l'action pendant vingt-quatre heures, acidulant et reprenant par l'éther, il se forme une masse cristalline, que l'eau froide sépare en deux parties: l'une insoluble, formée d'aiguilles blanches, à réaction acide et solubles dans la potasse, l'autre constituant l'acide ci-dessus.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles groupées, étoilées, sublimables en aiguilles jaune d'or. Il perd son eau de cristallisation à 150-160 degrés et fond ensuite vers 300 degrés; il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante; sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge vineux, qui vire au vert en présence de la soude; elle est peu stable, car elle se colore lentement à l'air.

III

ACIDES $C^{32}H^{14}O^{12}$.

I. — Acide succinylfluorescéique.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^{12}$.

Atom... $C^{16}H^{14}O^{6}$.

L'anhydride de cet acide, la succinylfluorescéine, a été préparé par Nencki et Sieber en chauffant à 190-195 degrés un mélange de 20 grammes de résorcine, 13 grammes d'acide succinique et 40 grammes d'acide sulfurique.

Succinylfluorescéine.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{10} + 3H^2O^2$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^5 + 3H^2O$.

On fait bouillir le produit brut de la réaction précédente avec de l'acide chlorhydrique à 4 pour 100, aussi longtemps que l'eau de brome produit dans la liqueur un précipité rouge ; on neutralise les liquides par l'ammoniaque et on acidule avec l'acide chlorhydrique ; on fait cristalliser le produit dans l'acide chlorhydrique dilué.

Cet anhydride est cristallin, peu soluble dans l'alcool froid, davantage dans les acides et dans les alcalis, insoluble dans les solutions salines ; les solutés alcalins ont une belle fluorescence, analogue à celle de la fluorescéine.

Succinyl-éosine.

Équiv... $C^{32}H^8Br^4O^{10}$.
Atom... $C^{16}H^8Br^4O^5$.

Ce dérivé tétrabromé s'obtient en ajoutant de l'eau de brome à une solution chlorhydrique de l'anhydride.

C'est un acide bibasique, qui cristallise en très petites aiguilles rouges, rappelant la teinte de l'éosine.

Les sels acides, qui se forment en présence des acétates, cristallisent facilement ; ceux des bases terreuses sont rouges, cristallins ; ceux des métaux lourds sont amorphes, insolubles dans l'eau.

Le *sel de potassium*, $C^{32}H^7KBr^4O^{12}$, est en cristaux rhombiques, brillants, d'un brun rouge (N. et S.).

II. — Acide diphényltartrique.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^{12} = C^8H^4(C^{12}H^5)^2O^{12}$.

$$\text{Atom...}\quad C^{16}H^{14}O^6 = \begin{array}{l} C^6H^5.C(OH).CO^2H \\ \quad\quad | \\ C^6H^5.C(HO).CO^2H. \end{array}$$

On ne connaît que le nitrile correspondant, $C^{32}H^{12}Az^2O^4$, obtenu autrefois par Zinin au moyen du benzile et de l'acide cyanhydrique.

Pour préparer la dicyanhydrine du benzile, Jacoby recouvre d'une dissolution éthérée de benzile du cyanure de potassium finement pulvérisé, puis ajoute goutte à goutte la quantité théorique d'acide cyanhydrique concentré, en refroidissant fortement ; on lave à l'eau la solution éthérée et on l'évapore.

Il est en lamelles rhombiques, blanches, insolubles dans l'eau et dans la benzine, très solubles dans l'éther, fondant à 132 degrés en se décomposant (J.).

III. — Acide hydrobenzoïndicarbonique.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^{16}H^{14}O^{6} = CO^2H_{(1)}.C^6H^4.CH(OH)_{(4)}.CH(OH)_{(4)}.C^6H^4.CO^2H_{(1)}$.

Obtenu par Hoppenheimer en traitant par l'amalgame de sodium une solution alcaline d'acide benzoïndicarbonique, $C^{32}H^{12}O^{12}$.

Corps assez soluble dans l'eau, infusible, non sublimable, ne se combinant pas à la phénylhydrazine, comme l'acide acétonique dont il dérive. Chauffé à 140 degrés avec de l'acide iodhydrique, il se scinde en gaz carbonique et dibenzile.

IV. — Acide dioxydibenzyl-di-o-carbonique.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^{16}H^{14}O^{6} = CO^2H.C^6H^4.CH(OH).CH(OH).C^6H^4.CO^2H$.

Ce corps n'a pas été obtenu à l'état libre. L'hydrodinaphtyle, $C^{32}H^{10}O^8$, peut être considéré comme son anhydride. En effet, chauffé avec de la potasse, il donne un sel $C^{32}H^{12}K^2O^{12}$, qui, décomposé par l'acide acétique, laisse précipiter l'anhydride $C^{32}H^{12}O^{10}$, corps cristallin qui se décompose vers 190 degrés (Hasselbach).

IV

ACIDES $C^{36}H^{18}O^{12}$.

I. — Acide tétrahydrodicoumarique.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^{12} = C^{36}H^{14}(\underline{H^2O^2})(O^4)(O^4)$.

Atom... $$C^{18}H^{18}O^{6} = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} OHCO^2HCO^2HOH \\ CH^2-CH-CH-CH^2 \end{array} \right\rangle C^6H^4.$$

Il résulte de l'action de l'amalgame de sodium en excès sur la dicoumarine, $C^{36}H^{10}O^8$, dissoute dans une lessive de soude; on le précipite par l'acide chlorhydrique et on le purifie en passant par le sel calcique (Dyson).

Il cristallise dans l'acide acétique étendu en cristaux incolores, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. A 100 degrés, il se convertit en *tétrahydrodicoumarine*, $C^{30}H^{14}O^8$, corps qui cristallise en aiguilles sublimables, fusibles à 222-224 degrés, et dont les vapeurs possèdent l'odeur agréable de la coumarine.

Dyson admet que l'acide tétrahydrocoumarique est isomérique avec l'acide de Zwenger, ces deux corps étant d'ailleurs très rapprochés.

Le *sel de calcium*, $C^{36}H^{16}Ca^2O^{12} + 6\,H^2O^2$, se dépose d'une solution chaude et concentrée en aiguilles radiées, incolores.

II. — Acide α-hydrocoumarique.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^{12}$.
Atom... $C^{18}H^{18}O^{6}$.

Il a été obtenu en 1870 par Zwenger en traitant par l'amalgame de sodium, non en excès, une solution alcoolique chaude de coumarine; en présence d'un excès d'amalgame, on obtient de l'acide mélilotique :

$$2C^{18}H^{6}O^{4} + H^{2} + 2H^{2}O^{2} = C^{36}H^{18}O^{12}.$$

Après quelques heures, il se dépose des cristaux d'hydrocoumarate de sodium, sel à peine soluble dans l'alcool absolu, qui dissout au contraire aisément le mélilotate et le coumarate de sodium. On précipite la solution aqueuse par l'acide chlorhydrique. Pour le purifier, on passe par le sel plombique, ce qui fournit un précipité volumineux qu'on débarrasse de coumarine et de mélilotate de plomb par un traitement à l'eau bouillante. Le sel de plomb étant décomposé par l'hydrogène sulfuré donne l'acide libre, qu'on achève de purifier en le transformant en sel de sodium.

L'acide hydrocoumarique se dissout dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles soyeuses ou en grains cristallins anhydres, à réaction très acide et à saveur amère; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il perd déjà de l'eau au bain-marie, pour se convertir en anhydride ou hydrocoumarine; cette dernière se forme également et se sépare à l'état cristallin lorsqu'on fait bouillir la solution de l'acide avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique.

La solution aqueuse n'est pas colorée par les sels ferriques et l'amalgame de sodium est sans action. Fondu avec la potasse, il ne fournit pas d'acide salicylique.

C'est un acide bibasique et diphénolique, dont les sels donnent pour la plupart de l'hydrocoumarine à la sublimation.

Le *sel d'ammonium* est une masse gommeuse, incristallisable, soluble dans l'eau.

Le *sel de sodium*, $C^{36}H^{16}Na^{2}O^{12} + 10H^{2}O^{2}$, cristallise dans l'eau en prismes tabulaires, brillants, perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés ou par l'action de l'alcool.

Le *sel de plomb*, $C^{36}H^{16}Na^{2}O^{12}$, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, se transformant à chaud en une poudre cristalline.

Le *sel de cuivre*, $C^{36}H^{16}Cu^{2}O^{12}$, est un précipité vert pâle, insoluble, renfermant deux molécules d'eau, qui ne s'échappent qu'à une température élevée.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{16}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité volumineux, qui devient cristallin à chaud.

Les chlorures ferreux et ferrique n'ont aucune action sur l'acide hydrocoumariqne.

Hydrocoumarine.

Équiv... $C^{36}H^{16}O^{10}$.
Atom... $C^{18}H^{16}O^{5}$.

La meilleure manière de préparer cet anhydride, d'après Zwenger, consiste à fondre l'acide libre et à faire cristalliser la masse fondue dans le chloroforme.

Elle est en aiguilles brillantes, fondant à 222 degrés, en un liquide incolore qui ne tarde pas à cristalliser. L'eau, l'alcool et l'éther n'en dissolvent que des traces; son meilleur dissolvant est le chloroforme.

C'est un corps neutre, très stable, que l'eau bouillante n'attaque pas sensiblement, mais qui se décompose en grande partie à la distillation; il se dissout notablement à chaud dans l'ammoniaque, qui l'abandonne par le refroidissement sans altération. La potasse alcoolique donne de l'hydrocoumarate de potassium, tandis que la potasse fondante fournit un mélange d'acides salicylique et acétique.

III. — Acide ortho-éthylenbenzhydrylcarbonique.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^{12}$.
Atom... $C^{18}H^{18}O^{6} = CO^2H.C^6H^4.CH(OH).CH^2.CH^2.CH(OH).C^6H^4.CO^2H$ (?).

Dès qu'on cherche à mettre l'acide libre en liberté, il se dédouble en eau et en anhydride; celui-ci prend naissance lorsqu'on fait réagir l'amalgame de sodium sur l'acide acétonique o-éthylendibenzoylcarbonique, $C^{36}H^{14}O^{12}$.

L'*anhydride* $C^{36}H^{14}O^{8}$ est en longues aiguilles, fusibles à 208-210 degrés. Il est insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, peu soluble dans l'alcool bouillant. A l'ébullition, la lessive de potasse se transforme en $C^{36}H^{16}K^{2}O^{12}$; mais les acides reprécipitent l'anhydride.

BIBLIOGRAPHIE

des acides $C^{2n}H^{2n-18}O^{12}$.

Berthelot. — Oxydation du carbone : acides graphitiques. *Soc. chim.*, XII, 4.
Brodie. — Acide graphitique. *Ann. chim. et phys.* [3], LIX, 466.
Cobenzl. — Action de l'hydrogène naissant sur l'acide ellagique. *Soc. chim.*, XXXVI, 117.
Dyson. — Aldéhyde salicylique et acide succinique : dicoumarine et acide tétrahydrodicoumarique. *Soc. chim.* [3], IV, 49.
Gabriel et Michael. — Action des agents déshydratants sur les acides anhydres. *Soc. chim.*, XXXI, 319.
Gottschalk. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide graphitique. *Soc. chim.*, VI, 137.
Hantzsch. — Dérivés du furfurane obtenus au moyen de la résorcine et du chloracétylacétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLVII, 726.
Jacoby. — Dicyauhydrine du benzyle. *Soc. chim.*, XLVII, 272.

KRETZCHMAR et SCHMIDT. — Préparation de l'acide p-diphénoldicarbonique. *Soc. chim.*, XLIX, 302.

NENCKI et SIEBER. — Combinaison des acides gras mono et bibasiques, avec les phénols; succinylfluorescéine. *Soc. chim.*, XXXVI, 495.

NUTH. — Dérivés du furfurane : acides o et p-benzodiméthyldifurfurane-carboniques. *Soc. chim.*, XLVIII, 431.

OPPENHEIMER. — Hydrogénation de l'acide benzoïndicarbonique. *Deuts. chem. Gesells.*, XIX, 1817.

REMBOLD. — Note préalable sur les dérivés par hydrogénation de l'acide ellagique. *Soc. chim.*, XV, 121.

ZWENGER. — Coumarine, acides coumarique et hydrocoumarique. *Soc. chim.*, V, 454; IX, 126; XIV, 451.

CHAPITRE VII

ACIDES A DOUZE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE PAUVRES EN HYDROGÈNE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{32}H^{12}O^{12}$.

I. — Acide maléinfluorescéique.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{12}$.

Atom... $C^{16}H^{12}O^{6} = O \left\langle \begin{matrix} C^{6}H^{3}(OH) \\ C^{6}H^{3}(OH) \end{matrix} \right\rangle C(OH).C^{2}H^{2}.CO^{2}H$ (?).

L'anhydride de cet acide a été préparé par Lunge et Burckardt, en chauffant à 150 degrés, pendant deux heures, une molécule d'anhydride maléique avec deux molécules de résorcine :

$$C^{8}H^{2}O^{6} + 2C^{12}H^{6}O^{4} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{10}O^{10}.H^{2}O^{2}.$$

Le produit brun, résineux, se dissout dans les alcalis en jaune verdâtre. Purifiée par dissolution dans l'eau bouillante et par des lavages à l'eau froide, la maléinfluorescéine se présente sous forme d'aiguilles microscopiques, fondant au-dessous de 240 degrés.

Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool. Le soluté alcoolique est jaune verdâtre, avec une fluorescence verte; les alcalis font passer la couleur au rouge fuchsine avec fluorescence verte. Il donne avec l'acétate de plomb un précipité amorphe, ayant pour composition $C^{32}H^{8}Pb^{2}O^{10}$; avec l'acétate de baryum et le nitrate d'argent, des précipités amorphes; une laque rose avec les sels d'alumine. Elle renferme une molécule d'eau de cristallisation (B. et L.).

L'*acide diméthylé*, $C^{32}H^{8}(\underline{C^{2}H^{4}O^{2}})^{2}O^{8}$, qu'on prépare avec l'anhydride, l'iodure de méthyle et la potasse, cristallise en petites aiguilles rougeâtres.

Le *dérivé diacétylé*, qui résulte de l'action du chlorure d'acétyle, en solution acétique, cristallise en petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 157 degrés (B.). Il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, la benzine et le chloroforme.

II. — Acide para-benzoïndicarbonique.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^{6} = CO^{2}H_{(1)}.C^{6}H^{4}.CO_{(4)}.CH(OH)_{(4)}.C^{6}H^{4}.CO^{2}H_{(1)}$.

Obtenu par Oppenheimer en oxydant par le permanganate de potassium une solution alcaline froide de l'aldéhyde correspondant; on précipite par l'acide chlorhydrique la solution filtrée.

Il se dépose dans l'eau chaude en aiguilles courtes, sublimables, infusibles, susceptibles de se combiner avec la phénylhydrazine. L'amalgame de sodium le convertit en un acide qui a pour formule $C^{32}H^{14}O^{12}$.

L'*éther diméthylique* fond à 126 degrés (O).

II

ACIDES $C^{36}H^{16}O^{12}$.

ACIDE DE DYSON.

Équiv... $C^{36}H^{16}O^{12} = C^{36}H^{12}(H^{2}O^{2})^{2}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{18}H^{16}O^{6} = OH.C^{6}H^{4}.CH : C(CO^{2}H).CH(CO^{2}H).CH^{2}.C^{6}H^{4}.OH$.

Cet acide n'a pas encore été préparé à l'état libre.

L'*anhydride*, $C^{36}H^{14}O^{10}$, a été préparé par Dyson en dissolvant la dicoumarine dans une lessive chaude et concentrée de soude, étendant la solution d'eau et ajoutant de l'amalgame de sodium, jusqu'à ce que le précipité produit par l'acide chlorhydrique se dissolve complètement dans la soude. On maintient la solution neutre au moyen de l'acide chlorhydrique pendant tout le temps de la réduction; on sursature par l'acide chlorhydrique, ce qui fournit un précipité qu'on reprend par l'eau de baryte; on enlève l'excès de baryte par le gaz carbonique et on évapore à cristallisation. Le sel barytique est décomposé par l'acide chlorhydrique, qui précipite l'anhydride.

Acide hydrodicoumarique.

Équiv... $C^{36}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^{18}H^{14}O^{5}$.

Cet anhydride, qui est en même temps un acide monobasique, cristallise dans l'alcool faible en aiguilles. Il est insoluble dans la benzine et le chloroforme, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther, davantage dans l'alcool. Chauffé à 130 degrés, il perd une molécule d'eau et donne l'anhydride $C^{36}H^{12}O^{8}$.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{13}BaO^{10} + n Aq$, est en cristaux efflorescents, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{13}AgO^{10}$, est un précipité peu soluble, devenant cristallin avec le temps (D.).

Hydrodicoumarine.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{18}H^{12}O^{4}$.

On fond l'acide hydrodicoumarique, on lave à l'alcool et on fait cristalliser le résidu dans le chloroforme.

Elle est en petits cristaux, fusibles à 256 degrés, sublimables en aiguilles, avec décomposition partielle ; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle ne s'hydrate pas dans l'eau bouillante, ni dans les lessives alcalines, mais elle reproduit son générateur lorsqu'on la chauffe avec de la soude concentrée.

La *bromhydrocoumarine*, $C^{36}H^{11}BrO^{4}$, se forme lorsqu'on ajoute du brome dans une dissolution chloroformique d'acide hydrodicoumarique.

Elle donne dans l'acide acétique des cristaux qui sont peu solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'alcool et l'éther (D.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{12}$.

Burckardt. — Fluorescéines de l'acide maléique. *Soc. chim.*, XLVI, 110.
Burckardt et Lunge. — Même sujet. *Ibid.*, XLIV, 255.
Oppenheimer. — Acide para-benzoïndicarbonique. *Deuts. chem. Gesells.*, XIX, 1816.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{30}H^{8}O^{12}$.

I. — Acide alizarincarbonique.

Équiv... $C^{30}H^{8}O^{12} = C^{30}H^{4}O^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(O^{4})$.
Atom... $C^{15}H^{8}O^{6} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}.\overline{C^{2}O^{2}}.C^{6}H^{3}.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide dioxyanthraquinon-carbonique.*

En chauffant l'acide anthraquinon-carbonique, $C^{30}H^{8}O^{8}$, avec de l'acide sulfurique et fondant le produit sulfuré avec la potasse, Liebermann a obtenu un

corps qu'il a pris pour de l'alizarine et qui n'est autre chose que l'acide dioxy-anthraquinon-carbonique :

$$C^{30}H^{8}O^{8}.S^{2}O^{6} + 3\,NaHO^{2} = S^{2}Na^{2}O^{6} + H^{2} + H^{2}O^{2} + C^{30}H^{7}NaO^{12}.$$

Séché, cet acide est sous forme d'une masse rouge brun, dure, friable, soluble dans l'alcool; il fond à 350 degrés et se sublime en petites aiguilles rouges qui offrent le même point de fusion; sublimé à travers de l'amiante surchauffé, il perd une molécule d'acide carbonique et donne de l'alizarine, $C^{28}H^{8}O^{8}$. Sa solution sodique présente la couleur de l'alizarine, mais d'un bleu plus pur en solution étendue. Les laques de baryum et de calcium sont également plus bleues que celles de l'alizarine, et il en est de même de la solution ammoniacale.

Il teint le coton mordancé comme l'alizarine, mais en tons plus faibles, et résiste encore moins au savon.

Oxydé par l'acide azotique, il fournit un acide qui possède les caractères de l'acide trimellique de Baeyer.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{5}Ba^{3}O^{12}$, est un précipité blanc, qui se forme lorsqu'on ajoute à l'ébullition du chlorure de baryum dans un soluté sodique (Hammerschlag).

II. — Acide purpuroxanthincarbonique.

Équiv... $C^{30}H^{8}O^{12} = C^{30}H^{4}O^{4}(H^{2}O^{2})^{2}(O^{4})$.
Atom... $C^{15}H^{8}O^{6} = C^{14}H^{5}(OH)^{2}O^{2}.CO^{2}H$.

Syn. — *Mungistine.* — *Orange de garance.*

Ce corps a été découvert en 1864 par Stenhouse dans le *mungeet*, ou garance de l'Inde orientale (*Rubia mungista*), dont la tige contient plus de matière colorante que la racine. Dès l'année 1828, Kuhlmann avait constaté dans la garance la présence d'une matière colorante orangée, la *xanthine*, étudiée par Runge en 1835, retrouvée par Rosenstiehl parmi les produits de destruction de la pseudo-purpurine sous l'influence de l'eau bouillante. Schunck et Römer ont établi sa formule et démontré qu'elle est identique avec la mungistine de Stenhouse.

Pour extraire cette dernière, on fait bouillir le *mungeet*, pendant quatre ou cinq heures, avec le double de son poids de sulfate d'alumine, dans 15 à 16 parties d'eau, et on répète plusieurs fois le traitement afin d'enlever la plus grande partie de la matière colorante. Les solutions filtrées sont additionnées d'acide chlorhydrique, ce qui détermine la formation d'un précipité rouge clair, qu'on lave à l'eau froide et qu'on dessèche, avant de l'épuiser par le sulfure de carbone bouillant. L'extrait sulfocarbonique, formé de mungistine et de purpurine, est repris par l'eau bouillante, aiguisée d'acide acétique; la purpurine reste à l'état insoluble, tandis que la mungistine, qui passe à l'état de dissolution jaune, est précipitée par l'acide chlorhydrique. On la purifie par

des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant, dissolvant qui l'abandonne en grandes écailles, jaunes, peu solubles dans l'eau froide.

Elle est toutefois plus soluble dans l'eau que les autres matières colorantes de la garance. Elle se dissout aisément dans l'acide acétique, la benzine, le chloroforme et l'alcool; si ce dernier est étendu, il se dépose des lamelles jaune d'or, qui deviennent ternes avec le temps, et rapidement à 50 degrés, par suite d'une perte d'eau. Lorsqu'on la fait cristalliser lentement dans l'acide acétique, elle laisse déposer des tétraèdres transparents, qui deviennent opaques par la dessiccation. Ses solutions sont jaunes et la solution acétique présente une fluorescence verte; les solutions alcalines ont une coloration intermédiaire entre celles de la purpurine et de la purpuroxanthine. A l'ébullition, l'eau alunée dissout la mungistine en jaune orangé intense, la plus grande partie de la manière colorante se précipitant par le refroidissement.

Lorsqu'elle est en aiguilles légères, elle fond à 231 degrés et se dédouble nettement, vers 232-233 degrés, en gaz carbonique et purpuroxanthine :

$$C^{30}H^{8}O^{12} = C^{2}O^{4} + C^{28}H^{8}O^{8}.$$

Même décomposition lorsqu'on la fait bouillir avec de la potasse.

Traitée par l'acide azotique concentré, la mungistine fournit une masse blanche, qui est de l'acide phtalique mêlé d'un peu d'acide oxalique, corps qu'on sépare aisément par des lavages à l'eau, ou même en neutralisant les deux acides par la chaux et reprenant par l'eau bouillante, l'oxalate restant indissous (Stenhouse).

Comme matière colorante, le mungeet a moins de valeur que la garance; il donne à la vérité des teintes plus vives que celle-ci, mais elles sont moins solides.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont rouges et insolubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{30}H^{6}Pb^{2}O^{12}$, est un précipité jaune orange, insoluble dans l'alcool (S.).

II

ACIDES $C^{32}H^{10}O^{12}$.

I. — Acide orthodioxyanthracoumarique.

$$\text{Équiv...}\quad C^{32}H^{10}O^{12} = C^{32}H^{4}O^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{3}(O^{4}).$$

$$\text{Atom....}\quad C^{16}H^{10}O^{6} = C^{6}H^{4} < \begin{matrix} C(CH.CO^{2}H) \\ CO \end{matrix} > C^{6}H(OH)^{3}.$$

On ne connaît que l'anhydride, l'*o-dioxyanthracoumarine*, le styrogallol de Julius et Jacobsen.

On chauffe pendant deux heures au bain-marie, à 45-55 degrés, 10 parties

d'acide cinnamique avec 17 parties d'acide gallique ou de tanin et 150 parties d'acide sulfurique :

$$C^{18}H^{8}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{10} = 2H^{2}O^{2} + H^{2} + C^{32}H^{8}O^{10}.$$

Cet anhydride cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune clair, non fusibles à 350 degrés ; il se sublime presque sans décomposition en grandes aiguilles jaunes et brillantes ; il est fort peu soluble dans l'alcool bouillant, l'acide acétique et l'aniline, à peine dans les autres dissolvants. Il se dissout dans les alcalis avec une couleur verte, qui passe au bleu, puis au violet et au rouge, sous l'action de la chaleur.

L'acide nitrique étendu le convertit à chaud en acide phtalique.

L'anhydride acétique donne un *dérivé diacétylé*,

$$2C^{4}H^{2}O^{2}(C^{32}H^{8}O^{10}),$$

qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 260 degrés.

Le styrogallol est une matière colorante qui teint les tissus mordancés dans les mêmes nuances que la nitro-alizarine, et dont les nuances résistent complètement au savon.

II. — Acide diphtalique.

Équiv... $C^{32}H^{10}O^{12} = C^{32}H^{10}O^{4}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{16}H^{10}O^{6} = CO^{2}H.C^{6}H(CO.CO).C^{6}H^{4}.CO^{2}H$ (?).

Il a été découvert en 1870 par Ador en oxydant le diphtalyle par l'acide azotique. Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on oxyde l'acide diphtalylaldéhydique d'Ador ou acide diphtalyllactonique par le chlore ou le permanganate :

$$C^{32}H^{10}O^{10} + O^{2} = C^{32}H^{10}O^{12};$$

2° Lorsqu'on oxyde par le permanganate de potassium l'acide o-dibenzyldicarbonique, $C^{32}H^{14}O^{8}$. Réciproquement, l'acide diphtalique, réduit par le phosphore et l'acide iodhydrique, reproduit l'acide orthodibenzyldicarbonique (Dobrew) ;

3° En oxydant de la même manière l'αα-dinaphtyl-β-diquinon, $C^{20}H^{10}O^{8}$ (Korn) ;

4° En décomposant par la potasse alcoolique le bromure de dinaphtyle, $C^{32}H^{8}O^{8}Br^{2}$ (Graebe et Schmalzigang) :

$$C^{32}H^{8}O^{8}Br^{2} + 2KHO^{2} = 2KBr + C^{32}H^{10}O^{12}.$$

Même réaction avec le chlorure de dinaphtyle préparé par Ador en chauffant le dinaphtyle avec le perchlorure de phosphore (G. et S.).

Pour le préparer, on chauffe 35 grammes de diphtalyle avec 80 grammes d'alcool à 95 degrés, on ajoute 50 grammes d'une lessive de potasse au tiers ;

on étend la solution de 400 centimètres cubes d'eau, on ajoute encore autant de potasse, puis, peu à peu et en agitant, du brome tant qu'il y a décoloration (environ 20 à 21 grammes). Il ne reste plus qu'à précipiter par l'acide chlorhydrique (Graebe et Juillard).

L'acide diphtalique cristallise en aiguilles microscopiques, fusibles à 270-272 degrés (G. et J.); il se dissout à peine dans l'eau, l'alcool et l'éther, un peu mieux dans le chloroforme et le sulfure de carbone; son meilleur dissolvant est le phénol; chauffé graduellement, il donne du diphtalyle; réduit par le phosphore et l'acide iodhydrique concentré, il se convertit en acide o-dibenzyldicarbonique, accompagné d'un peu de diphtalyle. L'anhydride acétique le déshydrate avec formation de $C^{32}H^8O^{10}$; il s'unit à 180 degrés avec l'hydroxylamine pour former le corps $C^{32}H^8Az^2O^8$. Son sel ammoniacal, en présence de l'alcool et de l'éther, est réduit par les rayons solaires, avec production de l'acide aldéhydique correspondant.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^8Ba^2O^{12} + 2H^2O^2$, cristallise en petites lamelles.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^8Ag^2O^{12}$, est notablement soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne en petites aiguilles.

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{32}H^{10}O^{12})$, qui résulte de l'action de l'iodure de méthyle sur ce dernier sel, cristallise dans l'esprit de bois en tablettes jaune citron, fusibles à 191-192 degrés.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{32}H^{10}O^{12})$, qu'on peut préparer d'une manière analogue, ou au moyen de l'alcool absolu et de l'acide libre, est en aiguilles jaune citron, fusibles à 154-155 degrés (G. et J.).

Anhydride diphtalique.

Équiv... $C^{32}H^8O^{10}$.
Atom... $C^{16}O^8O^5$.

Obtenu par Graebe et Juillard en chauffant à 200 degrés, pendant sept ou huit heures, 1 partie d'acide diphtalique avec 10 parties d'anhydride acétique.

Il se dépose dans l'acide acétique en cristaux fusibles à 164-165 degrés. Il est très soluble dans le chloroforme et dans l'acide acétique bouillant; une ébullition prolongée dans l'eau reproduit son générateur. Avec l'hydroxylamine, il donne les deux combinaisons $C^{36}H^{13}AzO^{10}$ et $C^{32}H^8Az^2O^8$.

III

ACIDES $C^{34}H^{12}O^{12}$.

ACIDE DIBENZOYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^{17}H^{12}O^6$.

On ne connaît que le dérivé suivant, décrit par Rach et Bischoff.

Éther di-o-nitrodibenzoylmalonique.

Équiv... $C^{42}H^{18}Az^{2}O^{20} = C^{42}H^{18}(AzO^{4})^{2}O^{12}$.
Atom... $C^{24}H^{18}Az^{2}O^{10} = [C^{6}H^{4}(AzO^{2})CO]^{2}.C(CO^{2}.C^{2}H^{5})^{2}$.

Résulte de l'action du chlorure de nitrobenzoyle sur l'éther malonique sodé.

Il cristallise en tablettes fusibles à 93 degrés.

IV

ACIDES $C^{36}H^{14}O^{12}$.

I. — Acide ortho-éthylendibenzoylcarbonique.

Équiv... $C^{36}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^{18}H^{14}O^{6} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CO.C^{2}H^{4}.CO.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$ (?).

Syn. — *Acide éthylène-benzoylbenzoïque.*

L'éthine-diphtalide, $C^{36}H^{10}O^{8}$, de Gabriel et Michael, comme l'acide phtalyl-acétique, fixe directement deux molécules d'eau sous l'influence des alcalis; il suffit de le chauffer à 100 degrés, en vase clos, avec une lessive étendue de potasse caustique pour le transformer en un acide acétonique bibasique. En ajoutant de l'acide chlorhydrique au soluté, il se dépose un liquide huileux qui se transforme rapidement en une masse cristalline. On achève la purification dans l'eau, en présence du noir lavé.

L'acide o-éthylendibenzoylcarbonique cristallise en gros prismes, fusibles à 166°,5 (G. et M.), à 192 degrés (Roser); il est insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool et dans le chloroforme, qui l'abandonnent à l'état cristallin. L'acide sulfurique reproduit son générateur; chauffé pendant dix heures avec de l'acide chlorhydrique, au bain-marie, il se convertit en anhydride β, $C^{36}H^{12}O^{10}$; mais avec une dissolution alcoolique, on reproduit directement l'éthine-diphtalide (R.). L'acide iodhydrique et le phosphore le ramènent à l'état d'acide éthylenbenzylcarbonique, $C^{36}H^{18}O^{8}$, tandis que l'amalgame de sodium fournit l'anhydride de l'acide éthylenbenzyhydrylcarbonique, $C^{36}H^{16}O^{10}$. Avec l'ammoniaque, il y a production d'huile pyrroldibenzoïque, et avec l'hydroxylamine, on obtient le composé $C^{36}H^{12}Az^{2}O^{8}$.

Il forme avec le sulfate de cuivre un précipité blanc bleuâtre, et avec l'azotate de plomb un précipité blanc.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{12}Ag^{2}O^{12}$, se dépose dans l'eau chaude en petites lamelles, ordinairement légèrement colorées en rouge (G. et M.).

Anhydride α-éthylbenzoylbenzoïque.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{18}H^{12}O^{5}$.

Obtenu par Gabriel et Michael en fondant simplement l'acide libre. Il cristallise dans l'alcool absolu en longues aiguilles fusibles à 228-230 degrés, facilement sublimables. Il est insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Traité à chaud par une lessive alcaline, il reproduit son générateur; chauffé dans un tube avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne de l'éthine-phtalide.

Anhydride β-éthylenbenzoylbenzoïque.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{18}H^{12}O^{5}$.

Obtenu par Roser en chauffant pendant une heure, à 100 degrés, 1 partie d'acide libre avec 10 parties d'acide chlorhydrique concentré.

Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 200-202 degrés. Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud; à l'ébullition, les lessives alcalines reproduisent son générateur.

II. — Acide dibenzoylsuccinique.

Équiv... $C^{36}H^{14}O^{12} = C^{8}H^{4}(C^{14}H^{5}O^{2})^{2}(O)^{4}(O^{4})$.

$$\text{Atom...}\ C^{18}H^{14}O^{6} = \begin{array}{l} C^{6}H^{5}.CO.CH.CO^{2}H \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C^{6}H^{5}.CO.CH.CO^{2}H. \end{array}$$

L'acide libre n'est pas connu.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{36}H^{14}O^{12})$, a été préparé par Baeyer et Perkin en attaquant par l'acide l'éther benzoylacétique sodé, délayé dans de l'éther absolu :

$$2\,[C^{4}H^{4}(C^{36}H^{7}NaO^{6})] + I^{2} = 2\,NaI + 2\,C^{4}H^{4}(C^{36}H^{14}O^{12}).$$

Cet éther cristallise dans l'alcool en petits prismes fusibles à 128-130 degrés (P.); il est peu soluble dans l'alcool froid, davantage dans l'éther et dans la benzine; il se dissout dans l'acide sulfurique en vert olive, teinte qui passe au rouge bleuâtre sous l'influence de la chaleur. Bouilli avec de l'acide sulfurique dilué, il se dédouble en alcool et en anhydride $C^{36}H^{12}O^{10}$ ou acide diphénylfurfurane-dicarbonique.

Acide diphénylfurfurandicarbonique.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^{10}$.

Atom... $C^{18}H^{12}O^{5} = $ $C^6H^5.C.O.C.C^6H^5$ / $CO^2H.C \!=\!\!=\! ... $ — structure : $C^6H^5.C.O.C.C^6H^5$ (‖ ‖) $CO^2H.C-C.CO^2H$.

On fait bouillir l'éther précédent pendant vingt-quatre heures avec de l'acide sulfurique à 30 pour 100 ; on dissout le précipité dans la soude, on précipite à nouveau par l'acide sulfurique dilué et on purifie le produit par cristallisation dans l'acide acétique faible.

Il est en aiguilles fusibles à 238 degrés (Calman et Perkin), peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne et l'acide acétique. Avec les alcalis, il donne des sels de l'acide dibenzoylsuccinique, ayant pour formule générale $C^{36}H^{12}M^2O^{12}$; sa solution sulfurique devient rouge à chaud. A la chaleur rouge, la chaux sodée donne de l'acétophénone.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{10}Ag^2O^{10}$, est un précipité blanc.

Anhydride dibenzoylsuccinique.

Équiv... $C^{36}H^{10}O^{8}$.

Atom... $C^{18}H^{10}O^{4} = $ $C^6H^5.C.O.C.C^6H^5$ (‖ ‖) $CO.C-C.CO$ (└—O—┘).

Obtenu par Baeyer et Perkin, en faisant bouillir l'anhydride précédent, pendant une heure, avec un excès d'anhydride acétique.

Il cristallise dans l'acide acétique en lamelles argentées, fondant à 254-255 degrés en se décomposant ; il est peu soluble dans l'alcool froid, l'éther et le sulfure de carbone, très soluble dans la benzine bouillante et le chloroforme ; le soluté alcoolique présente une fluorescence violette. Bouilli avec la potasse alcoolique, il reproduit ses générateurs ; les carbonates alcalins n'ont pas d'action sur lui.

Acide di-p-nitrodibenzoylsuccinique.

Équiv... $C^{36}H^{12}Az^2O^{20} = C^{36}H^{12}(AzO^4)^2O^{12}$.

Atom... $C^{18}H^{12}Az^2O^{10} = CO^2H.CH[CO.C^6H^4(AzO^2)].CH[CO.C^6H^4(AzO^2)].CO^2H$.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{36}H^{12}Az^2O^{20})$, a été préparé par Bellenot et Perkin en traitant par une solution éthérée d'iode la combinaison sodique de l'éther p-nitrobenzoylacétique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, fusibles à 180 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, le chloroforme.

V

ACIDES $C^{38}H^{16}O^{12}$.

I. — Acide diphénacylmalonique.

Équiv... $C^{38}O^{16}O^{12} = C^{38}H^{16}O^{4}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{19}H^{16}O^{6} = (C^{6}H^{5}.CO.CH^{2})^{2}.C(CO^{2}H)^{2}$.

Kuès et Paal ont obtenu l'éther diéthylique comme produit secondaire de la préparation de l'acide β-benzoylsuccinique (voy. ce mot). Tandis que ce dernier est enlevé par la potasse diluée, il reste une partie insoluble, cristalline, qu'on lave à l'alcool et qu'on dissout dans la benzine chaude. Additionnée d'éther de pétrole, la solution laisse d'abord déposer une matière violette, qu'on sépare par filtration ; le liquide filtré abandonne ensuite l'éther diphénacylmalonique. Pour saponifier cet éther, on le traite par une dissolution alcoolique chaude et concentrée de potasse caustique : il se précipite un sel, qu'on lave à l'alcool éthéré ; on le décompose par l'acide sulfurique dilué et on enlève au moyen de l'éther l'acide mis en liberté.

L'acide diphénacylmalonique cristallise en grands prismes, fusibles à 134 degrés, peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insolubles dans la benzine et la ligroïne.

Lorsqu'on le fond, il se dédouble en gaz carbonique et en acide diphénacylacétique, $C^{36}H^{16}O^{8}$. C'est un acide acétonique, susceptible de s'unir à la phénylhydrazine.

Le *sel de potassium* est en aiguilles blanches, avec lamelles fort peu solubles.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, à peine soluble dans l'eau chaude, noircissant à l'ébullition.

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{38}H^{16}O^{12})$, est en prismes fusibles à 118-119 degrés, assez solubles dans l'eau, la benzine, l'acide acétique et le sulfure de carbone, fort peu dans l'alcool et dans la ligroïne (K. et P.).

Il prend naissance, en même temps que l'acide benzoylisosuccinique, lorsqu'on fait réagir l'éther malonique sodé sur le bromacétophénone, d'après l'équation suivante :

$$2[C^{4}H^{4}(C^{6}H^{3}NaO^{8})] + 2C^{16}H^{7}BrO^{2} = 2NaBr + 2C^{4}H^{4}(C^{6}H^{4}O^{8}) + 2C^{4}H^{4}(C^{38}H^{16}O^{12}).$$

II. — Acide de Roser.

Équiv... $C^{38}H^{16}O^{12}$.
Atom... $C^{19}H^{16}O^{6}$.

On ne connaît que l'anhydride correspondant, le *diphtalo-propine* ou *propindiphtalide*, qui prend naissance lorsqu'on chauffe, à 240-250 degrés, 3 parties

d'anhydride phtalique avec 2 parties d'acide pyrotartrique et 1 partie d'acétate de sodium ; on purifie le produit de la réaction dans un mélange d'alcool et de nitrobenzine.

Le *propindiphtalide*, $C^{36}H^{12}O^{8}$, en atomes :

$$C^{19}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{4}\left\langle \begin{matrix} C : C(CH^{3}).CH : C \\ \diagdown \qquad\qquad \diagup \\ CO.O \qquad O.CO \end{matrix} \right\rangle C^{6}H^{4},$$

cristallise en fines aiguilles jaunes, qui ne fondent pas encore à 280 degrés (R.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{12}$.

Ador. — Sur le phtalyle et l'acide diphtalique. *Soc. chim.*, XIV, 418.

— Recherches sur le diphtalyle. *Ibid.*, XVIII, 505.

Baeyer et Perkin. — Acide dibenzoylsuccinique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVII, 60.

Bellenot et Perkin. — Acide para-nitrobenzoylacétique. *Soc. chim.*, XLIII, 29.

Bischoff et Rach. — Transformation de l'acide o-dibenzoyldicarbonique en acide diphtalique. *Soc. chim.*, XLIX, 515.

Gabriel et Michael. — Action des agents déshydratants sur les anhydrides d'acide : acide o-éthylendibenzoylcarbonique. *Soc. chim.*, XXX, 566.

Graebe et Juillard. — Préparation de l'acide diphtalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXLII, 221.

Graebe et Schmalzigaug. — Transformation du bromure et chlorure de dinaphtyle en acide diphtalique. *Soc. chim.*, XXXIII, 640 ; XLV, 685.

Hammerschlag. — Sur les acides anthraquinon, oxyanthraquinon et alizarine-carboniques. *Soc. chim.*, XXX, 397.

Jacobsen et Julius. — Produit de condensation de l'acide cinnamique et de l'acide gallique : styrogallol. *Soc. chim.*, XLIX, 303.

Korn. — Oxydation de l'acide α-dinaphtyl-diquinon. *Soc. chim.*, XLV, 687.

Kues et Paal. — Sur les acides benzoylisosuccinique et diphénacétylmalonique. *Soc. chim.*, XLVI, 402 ; XLVII, 790.

Kuhlmann. — Matières colorantes de la garance. *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, I, 157.

Rosenstiehl. — Sur la pseudopurpurine. *Soc. chim.*, XXVIII, 407.

Roser. — Sur le diphtalo-propine. *Soc. chim.*, XLV, 540.

— Dérivés du phtalide : acide éthylène-benzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLVI, 224.

Runge. — Matières colorantes de la garance. *Journ. für prakt. Chem.*, V, 362.

Schunck et Römer. — Sur la mungistine, la purpurine et l'acide purpuroxanthocarbonique. *Soc. chim.*, XXVIII, 408.

Stenhouse. — Sur la mungistine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXX, 325 ; *Soc. chim.*, III, 208.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{32}H^{8}O^{12}$.

ACIDES ANTHRAQUINONDICARBONIQUES.

Équiv... $C^{32}H^{8}O^{12} = C^{32}H^{8}O^{4}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{16}H^{8}O^{6} = C^{14}H^{6}O^{2}(CO^{2}H)^{2}$.

Théoriquement, il existe autant d'acides anthraquinondicarboniques qu'il y a de diméthylanthraquinons isomériques :

$$C^{32}H^{12}O^{4} + 6O^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{32}H^{8}O^{12}.$$

Ces corps sont encore peu connus.

1° *Acide de Zincke et Wachendorff.*

Il prend naissance, en même temps que le diméthylanthraquinon et l'acide méthylanthracarbonique, lorsqu'on traite à chaud par le mélange chromique, en solution acétique, le diméthylanthracène retiré des huiles d'aniline bouillant à une haute température. Pour opérer la séparation, on dissout le produit de la réaction dans le carbonate sodique, on concentre et on précipite l'acide monocarboné par l'addition de fragments de potasse ou de soude caustique; l'acide dicarbonique qui reste dissous est isolé et purifié par cristallisation dans l'alcool.

Il est en petits mamelons jaunâtres, fusibles au delà de 300 degrés, beaucoup moins solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine que l'acide méthylanthraquinoncarbonique. En solution alcaline concentrée, il prend à l'air une coloration violette, qui se fonce sous l'influence de la chaleur.

Fondu avec la potasse caustique, il fournit une masse qui se dissout dans l'eau avec une coloration violet foncé. Il se forme probablement de l'alizarine ou l'un des acides carbonés correspondants.

L'oxydation par le bichromate et l'acide sulfurique fournit également un quinon et des acides carbonés; avec l'acide chromique et l'acide acétique glacial, il se forme probablement un mélange d'anthraquinon et de diméthylanthraquinon; ainsi, dans les dérivés par oxydation des dérivés méthylés de l'anthraquinon, tantôt les groupes méthylés sont changés en acide carbonique, tantôt ils sont simplement remplacés par de l'hydrogène (Z. et W.).

2° *Acide d'Elbs et Eurich.*

L'acide o-xyloylorthobenzoïque, chauffé avec l'acide sulfurique, fournit un diméthylanthraquinon (2,3), auquel F. Meyer attribue le schéma suivant :

Fig. 397.

Chauffé en tubes scellés à 210-220 degrés avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,1, ce carbure engendre l'acide dicarboné correspondant :

Fig. 398.

Il est en aiguilles jaunes, fusibles à 240 degrés, fort peu solubles dans les dissolvants usuels ; il se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge.

Le *sel ammoniacal neutre* précipite par le chlorure de calcium, l'acétate de plomb et le nitrate d'argent.

Comme tous les acides orthodicarbonés, il perd de l'eau lorsqu'on le chauffe pour le transformer en un anhydride $C^{32}H^{6}O^{10}$, qui cristallise en fines aiguilles jaunes, fusibles à 290 degrés, à peine solubles dans l'ammoniaque, très solubles dans la lessive de soude.

Chauffé avec la poudre de zinc, en présence de l'ammoniaque, il se transforme en acide anthracène-dicarbonique, poudre cristalline fusible à 345 degrés (E. et E.).

3° *Acide d'Elbs et Günther.*

Fig. 399.

On l'obtient en oxydant par l'acide nitrique étendu le diméthylanthraquinon

dérivé de l'acide m-xyloyl-o-benzoïque, $C^{32}H^{12}O^{6}$; la transformation est quantitative.

Il cristallise en aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, assez solubles dans les autres dissolvants ; il ne fond pas encore à 230 degrés.

Le *sel ammoniacal* cristallise en petites aiguilles rouges, qui se dissolvent partiellement à l'ébullition.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{6}Ag^{2}O^{12}$, préparé par double décomposition, est une poudre rougeâtre.

Dissocié dans un excès d'ammoniaque et additionné de poudre de zinc, l'acide dicarboné est réduit à l'état d'acide anthracène (1-3)-dicarbonique, poudre cristalline qui ne fond pas encore à 230 degrés (E. et G.).

II

ACIDES $C^{40}H^{16}O^{12}$.

ACIDE DE PECHMANN.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^{12} = C^{40}H^{8}(\underline{H^{2}O^{2}})^{3}(H^{2}O^{2})(O^{4})$.
Atom... $C^{20}H^{16}O^{6} = C^{6}H^{2}(OH)^{3}.C(C^{6}H^{5})(OH).C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

On ne connaît que l'anhydride, la phtaleine benzine-pyrogallique ou benzoylpyrogallolphtaléine de Pechmann.

Phtaléine benzine-pyrogallique.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{10}$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^{5}$.

On chauffe pendant une heure 1 partie de pyrogallol avec 2 parties d'acide o-benzoylbenzoïque, $C^{28}H^{10}O^{6}$; on fait bouillir le produit fondu dans l'eau, on le dissout ensuite dans la soude diluée et on précipite par le chlorure d'ammonium. Le précipité desséché est repris par l'éther, on ajoute un peu de benzine, on chasse l'éther et on fait cristalliser plusieurs fois le résidu dans l'acide acétique glacial.

La benzoylpyrogallolphtaléine est sous forme de lamelles quadrangulaires, brillantes, fusibles à 189-190 degrés, contenant une molécule d'acide acétique qui s'échappe à 120-130 degrés. Elle est soluble dans les dissolvants usuels, sauf la ligroïne; elle se dissout dans les alcalis avec une coloration verte, qui passe rapidement au brun; la solution sulfurique est d'un beau rouge, qui devient foncé à chaud, avec formation d'anthraquinon et dégagement d'acide sulfureux; l'acide chlorhydrique fournit une combinaison verdâtre.

La solution alcoolique donne d'abord avec le chlorure ferrique une magni-

fique coloration bleue, puis un précipité noir, floconneux. Réduit à chaud par la limaille de zinc, en présence de l'ammoniaque, il engendre l'acide $C^{40}H^{16}O^{10}$.

Le *dérivé triacétylé*, $3C^{4}H^{2}O^{2}(C^{40}H^{14}O^{10})$, qu'on prépare avec l'anhydride acétique, cristallise dans ce dernier en fines aiguilles fusibles à 231 degrés; il est à peine soluble dans les autres dissolvents (P.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^{12}$.

ELBS et EURICH. — Sur le (2-3)-diméthylanthraquinon. *Soc. chim.*, XLVIII, 758.
ELBS et GEÜTHER. — Acide (1-3)-diméthylanthraquinondicarbonique. *Soc. chim.*, XLVIII, 759.
PECHMANN. — Phtaléine benzine-pyrogallique. *Soc. chim.*, XXXVII, 248.
ZINCKE et WACHENDORFF. — Sur quelques dérivés méthylés de l'anthraquinon. *Soc. chim.*, XXX, 400.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{40}H^{14}O^{12}$.

I. — ACIDE FLUORESCÉIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{12} = C^{40}H^{8}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(H^{2}O^{2})O^{2}(O^{4})$.

Atom... $C^{20}H^{14}O^{6} = O \left< \begin{matrix} C^{6}H^{3}(OH) \\ C^{6}H^{3}(OH) \end{matrix} \right> C(OH).C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

Cet acide n'est pas connu à l'état libre, mais Baeyer a découvert son anhydride, la fluorescéine, et on a décrit quelques-uns de ses dérivés.

Fluorescéine.

Équiv... $C^{40}H^{12}O^{10} = C^{40}H^{8}O^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(O^{4})$.

Atom... $C^{20}H^{12}O^{5} = O < \begin{matrix} C^{6}H^{3}(OH) \\ C^{6}O^{3}(OH) \end{matrix} > C < \begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ O \end{matrix} > CO$.

Elle résulte de l'union de deux moléules de résorcine avec une molécule d'anhydride phtalique, moins deux molécules d'eau :

$$C^{16}H^{4}O^{6} + 2C^{12}H^{6}O^{4} = 2H^{2}O^{2} + C^{40}H^{12}O^{10}.$$

Pour la préparer, on chauffe, à 195-200 degrés, 6 parties d'anhydride phtalique avec 7 parties de résorcine, jusqu'à ce que la masse soit devenue solide;

on la fait bouillir avec de l'eau, on lave à l'alcool et on dissout le résidu dans le carbonate sodique; la solution alcaline, traitée par l'acide sulfurique, donne un précipité qu'on reprend par l'éther. Le précipité, qui est jaune, amorphe, passe par le repos ou par la dessiccation à l'état d'une poudre cristalline jaunâtre ; la solution alcoolique l'abandonne en cristaux granuleux d'un rouge foncé.

La fluorescéine se décompose sans fondre au-dessus de 290 degrés ; elle est insoluble dans l'eau froide, fort peu soluble à chaud; nouvellement préparée, elle se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther, plus dificilement à l'état cristallin ; le soluté alcoolique, qui est rougeâtre, possède une fluorescence verte. Elle est assez soluble dans l'acide acétique, surtout à chaud, à peine dans la benzine et le chloroforme ; ces solutions deviennent jaunes à l'évaporation et possèdent une fluorescence jaune verdâtre.

Fondue avec la soude, elle donne d'abord de la résorcine et l'acide $C^{28}H^{10}O^{10}$, puis ce dernier se dédouble en acides carbonique et benzoïque :

$$C^{28}H^{10}O^{10} + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + C^{12}H^6O^4 + C^2O^4.$$

Tandis que les oxydants faibles sont sans action, les halogènes et l'acide nitrique fumant engendrent des produits de substitution.

Traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique, elle fixe de l'hydrogène et se convertit en *fluorescine*, corps incolore, sirupeux (Baeyer), qui se prend en belles aiguilles blanches, jaunissant à l'air, fondant à 125-127 degrés (Herzig), et que l'acide chromique oxyde en reproduisant le générateur.

La fluorescéine se comporte vis-à-vis des bases comme un acide faible.

Traitée par l'ammoniaque, sa solution éthérée laisse précipiter un sel ammoniacal en flocons rougeâtres, qui perdent de l'ammoniaque au contact de l'air.

La *combinaison calcique*, $C^{40}H^{10}Ca^2O^{10} + 4H^2O^2$, a été obtenue par Schreder en la faisant bouillir avec de la craie et de l'eau. Elle se présente sous forme de fines aiguilles rougeâtres, avec des reflets verts.

La *combinaison barytique*, $C^{40}H^{10}Ba^2O^{10} + 9H^2O^2$, se dépose en lamelles d'un rouge carmin.

Le *sulfate*, $C^{40}H^{12}O^{10}.S^2O^6$, s'obtient en chauffant à 100 degrés avec de l'acide sulfurique le mélange d'anhydride phtalique et de résorcine ; on lave ce produit, qu'on peut d'ailleurs obtenir directement avec la fluorescéine, avec de l'eau froide, et on le fait cristalliser dans l'esprit de bois.

Il est en prismes rougeâtres, fondant entre 140 et 150 degrés. Il est d'ailleurs peu stable, car l'eau chaude et les alcalis le dédoublent en acide sulfurique et en fluorescéine.

Le *diacétate*, $2C^4H^2O^2(C^{40}H^{12}O^{10})$, s'obtient au moyen de la fluorescéine et de l'anhydride acétique.

Il est sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 200 degrés, insolubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme, très solubles dans l'acide acétique, fort peu dans l'alcool. Il est facilement saponifié par la potasse alcoolique (B.).

Le *dibenzoate*, $2C^{14}H^4O^2(C^{40}H^{12}O^{10})$, se forme lorsqu'on chauffe la fluorescéine avec le chlorure de benzoyle, à une température de 140 degrés.

Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 215 degrés, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, davantage dans l'acétone, surtout à chaud (B.).

Acide dichlorofluorescéique.

Équiv... $C^{40}H^{12}Cl^2O^{12} = C^{40}H^8Cl^2O^2(\underline{H^2O^2})^2(O^4)$.
Atom... $C^{20}H^{12}Cl^2O^6 = O[C^6H^3.OH]^2.C(OH).C^6H^2Cl^2.CO^2H$.

On chauffe à 200 degrés deux molécules de résorcine avec le chlorure o-dichlorophtalique fusible à 312-316 degrés; on dissout le produit de la réaction dans l'ammoniaque et on précipite par l'acide chlorhydrique (Royer).

La dichlorofluorescéine, $C^{40}H^{10}Cl^2O^{10}$, qui est l'anhydride du corps précédent, se forme déjà lorsqu'on fait bouillir ce dernier dans l'eau, ou mieux lorsqu'on le chauffe à 100 degrés.

Masse granuleuse, très soluble dans les alcalis, et dont les solutions sont fortement fluorescentes.

Acide tétrachlorofluorescéique.

Équiv... $C^{40}H^{10}Cl^4O^{12} = C^{40}H^6Cl^4O^4(\underline{H^2O^2})^2(O^4)$.
Atom... $C^{20}H^{10}Cl^4O^6 = O[C^6H^3.OH]^2.C(OH).C^6Cl^4.CO^2H$.

On fait dissoudre son anhydride dans la soude et on précipite par l'acide chlorhydrique (Graebe).

Il cristallise dans l'éther en aiguilles rougeâtres, qui reproduisent leur générateur à 180-200 degrés seulement. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, davantage dans l'éther. L'eau bouillante est sans action sur lui (G.).

Tétrachlorofluorescéine.

Équiv... $C^{40}H^8Cl^4O^{10} = C^{40}H^4Cl^4(\underline{H^2O^2})^2O^6$.

Atom... $C^{20}H^8Cl^4O^5 = O\left\langle\begin{matrix}C^6H^3(OH)\\C^6H^3(OH)\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C^6Cl^4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$.

On chauffe vers 200 degrés, pendant deux ou trois heures, 13 parties d'anhydride tétrachlorophtalique avec 10 parties de résorcine; on fait bouillir avec de l'eau le produit de la réaction, on reprend par l'ammoniaque la partie insoluble et on précipite par l'acide chlorhydrique (G.).

Poudre jaune rougeâtre, insoluble dans l'éther, que les alcalis transforment en acide tétrachlorofluorescéique.

Dibromofluorescéine.

Équiv... $C^{40}H^{10}Br^{2}O^{10}$.
Atom... $C^{20}H^{10}Br^{2}O^{5}$.

On divise la fluorescéine dans l'acide acétique et on ajoute deux molécules de brome dissous dans l'acide acétique glacial (Baeyer).

Elle cristallise en aiguilles dures, brillantes, possédant un éclat vert foncé; elle fond entre 260 et 270 degrés; elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, davantage dans les alcalis.

Acide tétrabromofluorescéique.

Équiv... $C^{40}H^{10}Br^{4}O^{12} = C^{40}H^{6}Cl^{4}O^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(O^{4})$.
Atom... $C^{20}H^{10}Br^{4}O^{6} = O(C^{6}H^{2}Br^{2})^{2}.C(OH).C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

On dissout une partie de son anhydride potassique (éosinate de potassium) dans 2 parties d'eau, on ajoute 20 parties de potasse très concentrée et on chauffe le tout au bain-marie pendant quelques minutes, jusqu'à dissolution complète; le soluté, d'un bleu intense, est précipité par l'acide chlorhydrique (B.).

Poudre rougeâtre, peu stable, se dissolvant dans les alcalis avec une coloration bleue.

Tétrabromofluorescéine.

Équiv... $C^{40}H^{8}Br^{4}H^{10} = C^{40}H^{4}Br^{4}O^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{2}(O^{4})$.
Atom... $C^{20}H^{8}Br^{4}O^{5} = O < \begin{matrix} C^{6}HBr^{2}(OH) \\ C^{6}HBr^{2}(OH) \end{matrix} > C < \begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ O \end{matrix} > CO$.

SYN. — *Éosine.*

A 1 partie de fluorescéine et 4 parties d'acide acétique glacial, on ajoute une solution acétique de brome à 20 pour 100; il se fait un précipité qu'on combine à la potasse; on ajoute de l'acide sulfurique dilué et on agite avec de l'éther (Baeyer).

Elle se dépose dans l'alcool fort en cristaux d'un jaune rougeâtre, ayant pour formule :

$$C^{40}H^{8}Br^{4}O^{10} + C^{4}H^{6}O^{2}.$$

L'alcool aqueux, additionné d'acide chlorhydrique, ne fournit que des cristaux mats, rougeâtres, sans alcool. Elle est plus soluble à l'état amorphe qu'à l'état cristallin.

La solution alcoolique est d'un jaune rouge et la plus petite quantité d'alcali libre y détermine une fluorescence d'un vert jaunâtre.

Elle est à peine soluble dans l'eau, la benzine et le chloroforme; elle se dissout un peu mieux dans l'acide acétique, surtout à chaud. Chauffée avec de

la potasse, elle se dédouble en dibromorésorcine et en acide $C^{28}H^{8}Br^{2}O^{10}$. Avec le perchlorure de phosphore, on obtient le chlorure $C^{40}H^{6}Cl^{2}Br^{4}O^{6}$. Avec la limaille de zinc et la soude, il se fait un produit de réduction incolore, qui s'oxyde facilement à l'air, tandis que l'amalgame de sodium donne de la fluorescéine et de la fluorescine, $C^{40}H^{14}O^{10}$.

C'est un acide plus énergique que son générateur : ses sels sont incomplètement décomposés par l'acide acétique. Les sels alcalins sont solubles, les sels alcalino-terreux et ceux des métaux lourds sont à peine solubles ou insolubles.

Le *sel d'ammonium*, $C^{40}H^{6}(AzH^{4})^{2}Br^{4}O^{10}$, qui se dépose dans une solution alcoolique ammoniacale, est un composé peu soluble, formé de fines aiguilles rouges.

Le *sel de potassium, éosinate de potassium*, $C^{40}H^{6}K^{2}Br^{4}O^{10} + 5H^{2}O^{2}$, cristallise dans l'alcool ordinaire en prismes tricliniques, qui sont rouges par réfraction et d'un vert bleu jaunâtre par réflexion.

Il est soluble dans 2 parties d'eau, peu soluble dans l'alcool absolu, dernier véhicule qui l'abandonne en petits cristaux brun rouge, ayant pour composition :

$$C^{40}H^{6}K^{2}Br^{4}O^{10} + C^{4}H^{6}O^{2}.$$

La solution aqueuse concentrée est brune; diluée, elle est jaunâtre, avec une forte fluorescence verdâtre; dans ce dernier cas, le spectre d'absorption présente une bande noire dans le vert.

Les sels de potassium et de sodium constituent l'*éosine soluble* du commerce.

Le *sel de calcium*, $C^{40}H^{6}Ca^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, est en petites aiguilles rougeâtres, peu solubles.

Le *sel de baryum*, $C^{40}H^{6}Ba^{2}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$, se prépare en chauffant à l'ébullition 2 parties d'éosine soluble avec 1 partie de chlorure de baryum et 60 parties d'eau.

Tablettes rougeâtres, rhombiques, à reflets bleus, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de plomb*, $C^{40}H^{6}Pb^{2}O^{10}$, préparé par double décomposition avec le nitrate de plomb, est un précipité rouge, amorphe, devenant vert et brillant par la dessiccation. Avec le sous-acétate, il se précipite un sel basique.

Le *sel d'argent*, $C^{40}H^{6}Ag^{2}Br^{4}O^{10}$, est un précipité amorphe, brun rouge, qui devient d'un vert brillant à la dessiccation. Il est légèrement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Acide dinitrofluorescéique.

Équiv... $C^{40}H^{12}Az^{2}O^{20} = C^{40}H^{12}(AzO^{4})^{2}O^{12}$.
Atom... $C^{20}H^{12}Az^{2}O^{10} = O[C^{6}H^{2}.AzO^{2}.OH]^{2}.C(OH).C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

On fait bouillir l'anhydride correspondant avec une lessive de potasse à 15 pour 100, et on précipite la solution par l'acide chlorhydrique (Baeyer).

Il est en cristanx rouges, assez solubles dans l'éther; il se dissout dans les alcalis étendus avec une coloration bleue. C'est un corps assez soluble, que l'acide sulfurique ramène à l'état d'anhydride.

Dinitrofluorescéine.

Équiv... $C^{40}H^{10}Az^2O^{18} = C^{40}H^{10}(AzO^4)^2O^{10}$.
Atom... $C^{20}H^{10}Az^2O^9 = C^{20}H^{10}(AzO^2)^2O^5$.

Pour la préparer, on fait dissoudre 1 partie de fluorescéine dans 20 parties d'acide sulfurique; on refroidit à zéro et on ajoute 2 parties d'acide nitrique fumant, puis on étend d'eau (B.).

Masse jaune, amorphe, difficile à purifier; elle se dissout dans la potasse avec une coloration brune, qui vire au bleu sous l'influence de la chaleur. Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, elle paraît susceptible de fournir un dérivé diamidé.

Tétranitrofluorescéine.

Équiv... $C^{40}H^8Az^4O^{26} = C^{40}H^8(AzO^4)^4O^{10}$.
Atom... $C^{20}H^8Az^4O^{13} = C^{20}H^8(AzO^2)^4O^5$.

L'acide nitrique fumant dissout à froid la fluorescéine avec un vif dégagement de chaleur; on précipite aussitôt par l'eau, sans refroidir, dès que la réaction est terminée. Il se forme un dérivé tétranitré, accompagné d'acide phtalique; on le lave à l'eau, puis à l'alcool, et on le fait cristalliser à chaud dans 50 parties d'acide acétique glacial.

Il est en cristaux mamelonnés, d'un jaune clair, que l'eau bouillante dissout en rouge et qui teint le bain en jaune résistant. Il détone facilement sous l'action de la chaleur. Ses solutés aqueux et alcooliques ne sont pas fluorescents. Il donne un amido-dérivé lorsqu'on le réduit par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique; la potasse diluée ne l'attaque pas, même à chaud. Avec l'anhydride acétique, il fournit un dérivé diacétylé, qui cristallise en aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool.

Dinitrodibromofluorescéine.

Équiv... $C^{40}H^8Br^2Az^2O^{18} = C^{40}H^8Br^2(AzO^4)^2O^{10}$.
Atom... $C^{20}H^8Br^2Az^2O^9 = C^{20}H^8Br^2(AzO^2)^2O^5$.

Elle prend naissance lorsqu'on traite par le brome une solution bouillante du corps précédent, ou en nitrant la dibromofluorescéine.

Elle cristallise en prismes jaunes, brillants, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

Le *dérivé diacétylé*, $2C^4H^2O^2(C^{40}H^8Br^2Az^2O^{18})$, fond à 250 degrés.

II. — Acide hydroquinonphtaléique.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^{6}$.

L'anhydride de cet acide, $C^{40}H^{12}O^{10}$, a été préparé par Grimm, en chauffant à 130-140 degrés un mélange d'hydroquinon et d'anhydride phtalique avec de l'acide sulfurique concentré. Il se forme deux produits : une phtaléine incolore et un produit rouge, la quinizarine, l'un des isomères de l'alizarine.

Pour les séparer, on épuise par l'eau le produit sirupeux de la réaction, qui devient peu à peu cristallin ; en le dissolvant dans l'alcool absolu et en ajoutant de l'eau, la quinizarine se précipite ; si alors on filtre et si on ajoute encore de l'eau, la phtaléine se sépare à l'état cristallin.

L'acide libre s'obtient en précipitant par l'eau sa solution alcoolique. Il se sépare en lamelles brillantes, nacrées, devenant anhydres, par perte d'une molécule d'eau, vers 160-180 degrés (G.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{40}H^{14}O^{12})$, cristallise en aiguilles qui se dédoublent à 110 degrés en alcool et en anhydride.

Hydroquinonphtaléine.

Équiv... $C^{40}H^{12}O^{10}$.
Atom... $C^{20}H^{12}O^{5}$.

Ekstrand la prépare en chauffant pendant douze à quatorze heures, entre 120 et 130 degrés, une molécule d'anhydride phtalique avec deux molécules d'hydroquinon et deux ou trois fois le poids du mélange de tétrachlorure d'étain. On lave à l'eau bouillante le produit de la réaction pour éliminer l'excès des corps réagissants. Il reste alors un produit poisseux, qui devient peu à peu cristallin ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool faible bouillant, en présence d'un peu de noir lavé : la solution filtrée se prend par le refroidissement en une masses d'aiguilles feutrées.

La phtaléine de l'hydroquinon est incolore ; elle cristallise dans l'éther en longues aiguilles qui fondent à 232 degrés (G.), à 216-227 degrés (E.). Elle est fort peu soluble dans l'eau chaude, la benzine et le chloroforme, davantage dans l'acétone, l'alcool, l'acide acétique et l'éther, insoluble dans la ligroïne. Elle retient une molécule d'alcool lorsqu'elle cristallise dans l'alcool concentré ; l'acide acétique bouillant l'abandonne en aiguilles retenant énergiquement de l'acide ; l'acide sulfurique la dissout avec une couleur rouge brique, mais la laisse précipiter sans altération par une affusion d'eau. La potasse étendue la dissout avec une coloration violette, qui disparaît par la concentration, pour reparaître par la dilution ; bouillie avec de la poudre de zinc, elle se décolore et se transforme en phtaléine, $C^{40}H^{14}O^{10}$. Sa solution ammoniacale est également violette.

L'acide chlorhydrique, qui la dissout avec une couleur rouge, paraît susceptible d'engendrer une combinaison cristallisée.

Le *dérivé diacétylé*, $2C^4H^2O^2(C^{40}H^{12}O^{10})$, qu'on prépare avec l'anhydride acétique, se dépose dans l'alcool méthylique bouillant en cristaux incolores, fusibles à 210 degrés. C'est un corps très stable, non altérable par une lessive bouillante de soude.

Le *dérivé pentabromé*, $C^{40}H^7Br^5O^{10}$, prend naissance lorsqu'on ajoute un excès de brome dans une solution acétique bouillante de phtaléine. Il se fait un précipité cristallin, insoluble dans l'acide acétique, soluble dans la nitrobenzine, dernier véhicule qui l'abandonne en petites tablettes, fondant au-dessus de 300 degrés; il est soluble dans les alcalis sans coloration, à peine soluble dans la plupart des dissolvants usuels (E.).

Les eaux mères paraissent renfermer des produits moins bromés.

III. — Dirésorcine-phtaline.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{12} + 2H^2O^2$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^6 + 2H^2O$.

On dissout la phtaléine correspondante dans la soude, on ajoute de la poudre de zinc jusqu'à décoloration, on sursature par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther (Link).

Elle cristallise dans l'eau en feuillets fusibles à 238 degrés (L.), à 235 degrés (Benedick et Julius), retenant de l'eau de cristallisation; elle se dépose dans l'acide acétique en gros prismes incolores; les alcalis la dissolvent sans coloration.

II

ACIDES $C^{44}H^{18}O^{12}$.

I. — Acide orcinphtaléique.

Équiv... $C^{44}H^{18}O^{12} = C^{44}H^{12}(\underline{H^2O^2})^2(H^2O^2)O^2(O^4)$.

Atom... $C^{22}H^{18}O^6 = O < \begin{matrix} C^6H^2(CH^3).OH \\ C^6H^2(CH^3).OH \end{matrix} > C(OH).C^6H^4.CO^2H$.

Cet acide n'est pas connu à l'état libre.

Son anhydride a été préparé synthétiquement par E. Fischer, en chauffant avec de l'acide sulfurique un mélange d'orcine et d'anhydride phtalique :

$$2C^{14}H^8O^4 + C^{16}H^4O^6 = 2H^2O^2 + C^{44}H^{16}O^{10}.$$

Orcinphtaléine.

Équiv... $C^{44}H^{16}O^{10} = C^{44}H^{12}(\underline{H^2O^2})^2O^2(O^4)$.

Atom... $C^{22}H^{16}O^5 = O[C^6H^2(CH^3).OH]^2.C < {C^6H^4 \atop O} > CO$.

On chauffe un mélange de 3 parties d'anhydride phtalique et de 5 parties d'orcine pure avec 5 parties d'acide sulfurique concentré. Il faut maintenir la température pendant deux heures environ vers 135 degrés : à cette température, la réaction est assez nette et non accompagnée d'acide sulfureux, ce qui a lieu, chose curieuse, à une température plus basse.

Le produit de la réaction, lavé à l'eau froide, est dissous dans la potasse étendue; on porte à l'ébullition, puis on précipite par l'acide acétique; on purifie la phtaline par cristallisation dans l'acétone.

La phtaléinorcine cristallise en aiguilles incolores, réunies en gerbes, brunissant vers 230 degrés; elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique, à peine dans l'éther et la benzine; les alcalis dilués la dissolvent avec une coloration d'un rouge foncé. L'acide sulfurique concentré et bouillant la convertit à la longue en un corps analogue à la céruléine, que l'eau précipite en flocons brun foncé, solubles en rouge dans l'ammoniaque et précipitables par la baryte sous forme d'une laque noire.

Elle s'unit aux acides minéraux pour engendrer des combinaisons rouges, peu stables; en évaporant leur solution alcoolique, additionnée d'acide chlorhydrique concentré, il se précipite des flocons rouge foncé, ayant pour composition :

$$C^{44}H^{16}O^{10} + HCl.$$

Ce produit d'addition se dissocie déjà à la température ordinaire, et l'eau le dédouble immédiatement à l'ébullition.

Avec le brome, on obtient un *dérivé pentabromé*, $C^{44}H^{11}Br^5O^{10}$, et un *dérivé tétrabromé*, $C^{44}H^{12}Br^4O^{10}$, constituant des poudres jaunes, cristallines, à peine solubles dans les dissolvants, si ce n'est dans les alcalis qui prennent une teinte brune tirant sur le noir.

Une solution de phtaléinorcine dans la soude étendue est rapidement décolorée à chaud par la poudre de zinc avec production de *phtalinorcine*, $C^{44}H^{20}O^{10}$, corps qui se précipite en flocons blancs lorsqu'on acidule par l'acide chlorhydrique.

II. — Acide crésorcinphtaléique.

Équiv... $C^{44}H^{18}O^{12}$.
Atom ... $C^{22}H^{18}O^6$.

La crésorcine, $C^{14}H^8O^4$, qui est le véritable homologue de la résorcine, a été obtenue par Knecht en faisant réagir l'azotite de sodium sur le chlorhydrate

d'amidoparacrésol. Chauffée pendant deux ou trois heures à 195-200 degrés avec de l'anhydride phtalique, elle engendre l'anhydride de l'acide ci-dessus :

$$C^{16}H^{4}O^{6} + 2C^{14}H^{8}O^{4} = 2H^{2}O^{2} + C^{44}H^{16}O^{10}.$$

Cet anhydride est une poudre rouge brique, qui offre les caractères d'une fluorescéine, notamment une magnifique fluorescence verte.

III

ACIDES $C^{46}H^{20}O^{12}$.

On ne connaît que l'anhydride d'un acide correspondant, l'homofluorescéine de Schwarz.

Homofluorescéine.

Équiv... $C^{46}H^{18}O^{10}$.
Atom... $C^{23}H^{18}O^{5}$.

Tiemann et Helkenberg ont observé que lorsqu'on chauffe l'orcine avec du chloroforme, en présence de la potasse, il se forme une solution rouge qui acquiert par la dilution une forte fluorescence verte. Ce caractère est assez sensible pour caractériser l'orcine ou les corps qui la produisent par leur dédoublement.

On dissout 10 grammes d'orcine dans 20 centimètres cubes d'une solution saturée de sel marin, on ajoute 80 centimètres cubes d'une lessive de soude au dixième, puis 7 à 8 centimètres cubes de chloroforme. En faisant bouillir le mélange dans un appareil à reflux, dans lequel il est bon de faire passer un courant d'hydrogène, le liquide se colore d'abord en rouge cerise, en rouge foncé, et se remplit finalement de belles aiguilles rouges, qu'on sépare à la trompe, après refroidissement; on les lave à l'ean salée, ensuite avec une petite quantité d'eau. Les eaux mères fournissent encore le même produit par de nouvelles ébullitions, mais il est alors grenu, rouge foncé et plus ou moins pur.

Purifiées par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, les aiguilles sont hydratées, perdent de l'eau de cristallisation à la dessiccation, prennent une teinte brun noir, pour reprendre leur couleur au contact de l'eau. Elles sont insolubles dans le sel marin, qui les précipite de leur solution aqueuse, même étendue. Elles sont en longues aiguilles diluées, d'un jaune rouge, souvent entre-croisées ou en aigrettes. Elles constituent le sel sodique de l'homofluorescéine.

Pour avoir cette dernière, on décompose le sel par l'acide acétique et on fait cristalliser le produit dans 150 parties environ d'acide acétique glacial et bouillant. Il se dépose par le refroidissement une combinaison acétique, en aiguilles

analogues à celle de la murexide, perdant à 100 degrés 32 pour 100 d'acide acétique et devenant d'un rouge noir.

Elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique; insoluble dans l'éther, la ligroïne, le chloroforme. On peut la considérer comme une triméthylfluorescéine, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^{14}H^8O^4 + 2C^2HCl^3 + 6NaHO^2 = 7H^2O^2 + 6NaCl + C^{46}H^{16}O^{10}.$$

Elle joue le rôle d'un acide bibasique faible.

Les *combinaisons alcalines* et *alcalino-terreuses* sont solubles dans l'eau; elles cristallisent en fines aiguilles d'un jaune rouge ou d'un rouge brun, à éclat métallique; les solutés ont une fluorescence jaune vert.

Le *sel ammoniacal* est peu stable : il perd de l'ammoniaque à l'évaporation.

Le *sel de potassium*, qui est plus soluble que le sel sodique, se dépose à l'évaporation lente en cristaux durs et foncés.

Le *sel de sodium*, $C^{46}H^{17}NaO^{10} + C^{46}H^{16}Na^2O^{10} + 6H^2O^2$, est un sel acide qui perd à 100 degrés de l'eau de cristallisation et devient rouge noir. Il donne une solution trouble qui ne s'éclaircit que par l'addition d'une lessive de soude, telle que le sel dissous réponde à la formule $C^{46}H^{16}Na^2O^{10}$.

Le *sel de baryum*, $C^{46}H^{16}Ba^2O^{10} + 3H^2O^2$, est en aiguilles rougeâtres, bien caractérisées, avec des reflets métalliques.

Le *sel d'argent*, $C^{46}H^{16}Ag^2O^{10}$, est un précipité floconneux, rouge foncé, volumineux.

L'homofluorescéine fournit des dérivés analogues à la fluorescéine.

L'amalgame de sodium la transforme en un dérivé incolore, précipitable par un acide en flocons clairs, et reproduisant son générateur au contact de l'air.

Le *dérivé tétrabromé* ou *homo-éosine*, $C^{46}H^{12}Br^4O^{10}$, est en lamelles d'un rouge brun.

Le *dérivé triiodé*, $C^{46}H^{13}I^3O^{10}$, est un précipité confusément cristallin, très foncé, qu'on obtient en ajoutant de l'iodure ioduré de potassium dans une solution aqueuse d'homofluorescéine sodique.

Le *dérivé tétracétylé*, $4C^4H^2O^2(C^{46}H^{18}O^{10}) + 2H^2O^2(?)$, est en flocons d'un jaune brun, insolubles dans l'eau, dont les solutés ne sont pas fluorescents.

Le *dérivé hexanitré*, $C^{46}H^{12}(AzO^4)^6O^{12} + H^2O^2$, est une poudre cristalline, jaune rouge, à saveur amère, détonant vers 180 degrés, sans entrer en fusion. Il est insoluble dans la benzine, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool. L'eau le dissocie, et la solution rouge se prend par la concentration en une gelée confusément cristalline; si on ajoute à la solution aqueuse chaude de l'acide nitrique étendu, jusqu'à trouble persistant, il se dépose par le refroidissement des lamelles rouges et brillantes, retenant une molécule d'eau.

La *combinaison sodique*, $C^{46}H^{11}Na(AzO^4)^6O^{10}$, est en lamelles rouges, brillantes. La solution chaude de ce sel, additionnée de nitrate d'argent, laisse déposer par le refroidissement de petites lamelles rouges, ayant pour formule :

$$C^{46}H^{11}Ag(AzO^4)^6O^{10}.$$

Lorsqu'on évapore doucement la solution alcaline, on obtient des cristaux aciculaires, d'un jaune rougeâtre, sans doute le sel disodique (S.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{12}$.

Baeyer. — Anhydride de la phénolphtaléine et constitution de la fluorescéine. *Soc. chim.*, XXXVIII, 448.

Benedick et Julius. — Sur la dirésorcine et sa phtaléine. *Soc. chim.*, XLII, 650.

Ekstrand. — Phtaléine de l'hydroquinon. *Soc. chim.*, XXXI, 424.

Fischer (E.). — Fluorescéine et phtaléine de l'orcinc. *Soc. chim.*, XXIII, 417.

Graebe. — Acide dichlorofluorescéique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXVIII, 333.

Grimm. — Phtaléine de l'anthraquinon et quinizarine. *Soc. chim.*, XX, 283.

Knecht. — Sur la crésorcine et sa fluorescéine. *Soc. chim.*, XXXVI, 450.

Link. — Phtaléines et phtalines de la phloroglucine et de la dirésorcine. *Soc. chim*, XXXVI, 176.

Roger. — Acide dichlorofluorescéique et dichlorofluorescéine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXVIII, 357.

Schwarz. — Sur une nouvelle matière colorante de l'orcine, l'homofluorescéine. *Soc. chim.*, XXXIV, 702.

Tiemann et Helkenberg. — Sur les aldéhydes de l'orcine et leurs dérivés. *Soc. chim.*, XXXIII, 368.

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-30}O^{12}$.

ACIDES $C^{50}H^{20}O^{12}$.

ACIDE BENZALDIBENZOYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{50}H^{20}O^{12} = C^{50}H^{20}O^{4}(O^{4})(O^{4})$.

Atom... $C^{25}H^{20}O^{6} = C^{6}H^{5}.CH\left(CH \left< \begin{matrix} CO^{2}H \\ CO.C^{6}H^{5} \end{matrix} \right. \right)^{2}$.

L'*éther diéthylique* correspondant, $2C^4H^4(C^{50}H^{20}O^{12})$, a été formé synthétiquement par Buchner et Curtius en chauffant à 160-170 degrés trois molécules d'aldéhyde benzoïque et en ajoutant peu à peu deux molécules d'éther diazo-acétique. Chaque goutte détermine une vive effervescence due au dégagement de l'azote ; on continue à chauffer, tant qu'il s'échappe de l'azote. Le résidu se prend à froid, après quelques jours, en cristaux qu'on essore sur une brique poreuse, et qu'on purifie par deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant.

Cet éther est en lamelles fusibles à 103 degrés ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, très soluble dans l'éther.

Le *sel disodique*, $C^{50}H^{18}Na^{2}O^{12}$, cristallise en aiguilles incolores.

L'éther diméthylique, $2C^{2}H^{2}(C^{50}H^{20}O^{12})$, qui se prépare d'une manière analogue, cristallise en prismes fusibles à 113 degrés.

Traités par l'eau, les sels sodiques de ces éthers sont saponifiés avec formation d'*acide benzylidendibenzoylacétique*, corps fusible à 130 degrés, qu'on isole en acidifiant le liquide alcalin et en l'épuisant par l'éther (*Soc. chim.*, XLVI, 48).

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-32}O^{12}$.

ACIDES $C^{48}H^{16}O^{12}$.

ACIDE NAPHTALFLUORESCÉIQUE.

Équiv... $C^{48}H^{16}O^{12}$.
Atom... $C^{24}H^{16}O^{6}$.

L'anhydride naphtalique, $C^{24}H^{6}O^{6}$, préparé en oxydant l'acénaphtène, réagit sur la résorcine à 240-270 degrés, ou même à 215 degrés en présence du chlorure de zinc. Pour que tout l'anhydride entre en combinaison, il faut l'attaquer par trois fois son poids de résorcine. Il se forme une matière mordorée qui se dissout dans la soude avec une couleur rouge brun ; en précipitant le soluté par un acide, on obtient des flocons orangés que l'éther dissout et abandonne en prismes rhombiques d'un jaune clair : c'est l'anhydride de l'acide naphtalfluorescéique :

$$C^{24}H^{6}O^{6} + 2C^{12}H^{6}O^{4} = 2H^{2}O^{2} + C^{48}H^{16}O^{10}.$$

Naphtalfluorescéine.

Équiv... $C^{48}H^{14}O^{10}$.

Atom... $C^{24}H^{14}O^{5} = O \left\langle \begin{matrix} C^{6}H^{3}(OH) \\ C^{6}H^{3}(OH) \end{matrix} \right\rangle C.\overline{C^{10}H^{6}.CO}$ (pont —O— entre C et CO).

Elle cristallise en rhombes, dont l'angle aigu est de 68 degrés ; elle fond à 308 degrés; ses solutions alcalines sont d'un jaune rouge, avec une fluorescence verte; en solution acétique, elle est réduite par le zinc, le produit de réduction étant incolore et très instable.

L'anhydride acétique fournit un dérivé monoacétylé.

Le perchlorure de phosphore engendre un chlorure, $C^{48}H^{12}Cl^{2}O^{6}$, qui cristallise dans le chloroforme ou dans l'acétone en écailles fusibles à 283 degrés.

Le *dérivé tétrabromé* ou *naphtoléosine* est en aiguilles aplaties, jaune d'or, avec des reflets verts. Il retient une molécule d'alcool qu'il perd à 100 degrés, en devenant mat ; il ne fond plus qu'à 310 degrés. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, très soluble dans les alcalis avec une coloration jaune, qui vire au carmin lorsque la solution est très diluée.

La naphtoléosine teint la soie en rouge, avec des reflets bleuâtres. Ses sels alcalins, qui sont peu solubles dans l'alcool, cristallisent en petits prismes à éclat métallique bleu et vert (Terrisse, *Soc. chim.*, XLV, 389).

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-50}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{92}H^{42}O^{12}$.

I. — Acide amarique.

Equiv... $C^{92}H^{42}O^{12} + 2H^2O^2 = C^{92}H^{38}(H^2O^2)^2O^4(O^4)(O^4) + 2H^2O^2$.

Atom... $C^{46}H^{42}O^6 + 2H^2O = \begin{matrix} C^7H^7.C^6H^3(C^2H^5).C(OH).C^6H^4.CO^2H \\ | \\ C^7H^7.C^6H^3(C^2H^5).C(OH).C^6H^4.CO^2H \end{matrix} + 2H^2O$ (?).

Pour le préparer, Zinin fait bouillir pendant quatre heures 4 parties de benzamarone, $C^{140}H^{56}O^8$, avec une solution alcoolique de potasse caustique. Il se dépose dans l'alcool en cristaux hydratés qui perdent à chaud leur eau de cristallisation et deviennent anhydres à 140-150 degrés. A une température de 200 degrés, la potasse le transforme en acide benzoïque et en *acide pyroamarique*, corps qui fond à 94 degrés et qui possède la composition d'un acide benzyléthylbenzoïque, $C^{32}H^{16}O^4$.

L'acide amarique est un acide faible, jouant le rôle d'un acide bibasique.

Le *sel sodique*, $C^{92}H^{40}Na^2O^{12} + 4H^2O^2$, cristallise dans l'éther en aiguilles microscopiques.

Le *sel de calcium*, $C^{92}H^{40}Ca^2O^{12}$, est sous forme d'une poudre amorphe.

Le *sel de baryum*, $C^{92}H^{40}Ba^2O^{12} + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles rhombiques.

Le *sel d'argent*, $C^{92}H^{40}Ag^2O^{12}$, est blanc, amorphe, pulvérulent.

L'*anhydride*, $C^{92}H^{38}O^8$, cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 140°,5. Il peut être distillé partiellement sans décomposition (Z.).

II. — Acide isobutylamarique.

Équiv... $C^{100}H^{50}O^{12}$.
Atom... $C^{50}H^{50}O^{6}$.

Obtenu par Zinin en faisant bouillir le benzamarone avec de la potasse dissoute dans de l'alcool isobutylique.

Il cristallise dans l'alcool en tablettes rhombiques, fondant entre 175 et 179 degrés, avec formation d'anhydride.

Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans 14 parties d'alcool bouillant. Chauffé avec de la potasse, il se dédouble en acide benzoïque et en acide benzylisobutylbenzoïque, $C^{36}H^{20}O^{4}$.

Ses solutions, neutralisées par les alcalis, se prennent par concentration ou par le refroidissement en masses gélatineuses.

Le *sel de baryum*, $C^{100}H^{48}Ba^{2}O^{12} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise dans l'alcool faible en aiguilles microscopiques.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{44}Ag^{2}O^{12}$, est un précipité amorphe.

L'*anhydride*, $C^{100}H^{46}O^{8}$, cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 137 degrés et peut être distillé lorsqu'on le chauffe avec précaution.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il se dissout dans les alcalis en reproduisant son générateur.

La réaction de l'amarone avec les alcools éthylique et isobutylique ne fournit pas de résultats satisfaisants avec l'esprit de bois et l'alcool amylique : il se forme des produits résineux, incristallisables, qu'il est difficile de purifier (Z.).

ACIDES A QUATORZE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

CHAPITRE PREMIER

ACIDES DE LA SÉRIE GRASSE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{14}$.

GÉNÉRALITÉS.

Les acides $C^{12}H^{12}O^{14}$, qui sont des alcools polyatomiques, présentent des variétés optiques analogues à celles des acides tartriques. Ils dérivent par oxydation de matières sucrées isomériques, qui se distinguent surtout par leur pouvoir rotatoire. Ils se transforment aisément en lactones, qu'on change à leur tour par hydrogénation en sucres correspondants, puis en alcools hexatomiques lorsque la réaction est poussée plus loin. C'est ainsi que le lactone de l'acide mannonique fournit le mannose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, et la mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$; que le lactose arabinose-carbonique engendre deux dérivés doués d'un pouvoir rotatoire inverse des précédents, et que le lactone inactif fournit deux dérivés inactifs. De là résulte l'existence de trois séries parallèles de corps qui répondent à trois sucres isomériques, par exemple, trois mannoses : dextrogyre (mannose ordinaire), inactif et lévogyre, que Fischer pour simplifier désigne par les initiales *d* (dextrogyre), *i* (inactif), *l* (lévogyre). L'initiale qui accompagne chaque dérivé n'indique pas toujours le sens de la rotation, mais la série à laquelle il appartient ; car cette rotation peut varier en passant d'un composé à l'autre : l'hydrazone et l'ozazone correspondant au mannose dextrogyre sont lévogyres, tandis que ces deux dérivés provenant du mannose lévogyre sont dextrogyres.

I

ACIDES $C^{12}H^{12}O^{14}$.

I. — **Acides gluconiques.**

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{14} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}(O^{4})$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{7} = OH.CH^{2}(CH.OH)^{4}.CO^{2}H$.

Il en existe trois : l'acide ordinaire ou dextrogyre (*d*), l'acide lévogyre (*l*) et l'acide inactif (*i*). On peut d'ailleurs les transformer les uns dans les autres, les ramener à l'état de sucres et d'alcools hexatomiques, etc.

1° Acide gluconique dextrogyre.

L'*acide gluconique ordinaire* ou *dextronique* a été découvert en 1870 par Habermann et Hlasiwetz, en traitant le glucose successivement par le chlore et par l'oxyde d'argent :

$$C^{12}H^{12}O^{12}Cl^{2} + H^{2}O^{2} = 2\,HCl + C^{12}H^{12}O^{14}.$$

Heffter fait bouillir une solution aqueuse de glucose, à 50 pour 100, avec de l'oxyde jaune de mercure, tant que la liqueur réduit ; après filtration et refroidissement, il se dépose de belles aiguilles soyeuses d'un sel de mercure, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

On peut remplacer le chlore par l'eau bromée (Kiliani), le glucose par la dextrine ou le maltose, qu'on traite par l'amalgame de sodium, l'eau de brome et l'oxyde d'argent (Herzfeld) ; l'amylose et le paramylose donnent le même résultat (Habermann).

Pour le préparer, Kiliani et Kleemann ajoutent à froid 2 parties de brome à une dissolution de 1 partie de glucose dans 5 parties d'eau. Lorsque le brome a disparu, on fait bouillir, on laisse refroidir et on ajoute la quantité de carbonate de plomb strictement nécessaire pour neutraliser l'acide bromhydrique qui s'est formé ; on concentre le liquide à moitié de son volume, on filtre, on élimine les dernières traces de brome par l'oxyde d'argent récemment précipité, et, après un traitement par l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir le liquide avec du carbonate de chaux : le gluconate calcique, qui se dépose par le refroidissement, est décomposé par une quantité calculée d'acide oxalique. A l'évaporation, il reste un produit sirupeux contenant le lactone correspondant, $C^{12}H^{10}O^{12}$, si la concentration est suffisante.

L'acide gluconique est sirupeux et retient deux molécules d'eau, après un long séjour sous la cloche au chlorure de calcium ; avec l'acide sulfurique, il y a formation de lactones. Il est insoluble dans l'alcool fort et ne réduit pas la

liqueur de Fehling; sa solution dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_D = + 4^\circ,8.$$

D'après Tollens et Schnelle, ce pouvoir rotatoire n'est pas constant. En effet, celui du gluconate de calcium est de

$$[\alpha]^D = + 7^\circ.$$

En dissolvant ce sel dans la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour mettre l'acide galactonique en liberté, le pouvoir rotatoire n'est que de 2 à 3 degrés; après cinq jours, on a :

$$[\alpha]_D = + 9^\circ,8 \text{ à } 10^\circ,4,$$

et la rotation reste ensuite constante; mais, si on chauffe d'abord la solution à 100 degrés pendant une demi-heure, on a :

$$[\alpha]_D = + 19^\circ,$$

valeur qui diminue peu à peu pour se réduire de moitié au bout de deux ou trois semaines (T. et S.).

Le brome détruit l'acide gluconique, avec formation de bromoforme, d'acides oxalique et bromacétique (Habermann). Avec l'oxyde d'argent, il y a formation d'acide glycollique, tandis que l'acide azotique fournit plusieurs produits d'oxydation, notamment les acides saccharique et oxalique (Honig).

En le faisant bouillir, dans un appareil à reflux, avec de l'acide iodhydrique concentré, il se convertit en caprolactone normal, $C^{12}H^{10}O^4$; celui-ci, chauffé à son tour avec le même réactif, en présence du phosphore, se transforme en acide caproïque normal, $C^{12}H^{12}O^4$ (K. et K.).

La transformation de l'acide gluconique en aldéhyde, c'est-à-dire en glucose, qui est impossible avec les acides ordinaires, a été effectuée facilement par E. Fischer au moyen de l'hydrogène naissant, et cette réaction est générale. Toutefois, celle-ci n'a pas lieu avec l'acide libre, mais avec le lactone correspondant, et d'autant plus facilement que ce dernier est plus stable. Ainsi, on n'obtient pas de sucre en traitant par l'amalgame l'acide gluconique en solution étendue, acide ou alcaline; mais on réussit sur une solution concentrée, contenant un mélange d'acide et de lactone :

$$C^{12}H^{10}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Pour effectuer cette transformation, on dissout le lactone pur avec le sirop qui le renferme dans dix fois son poids d'eau, on acidule avec de l'acide sulfurique et on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium à 2,5 pour 100, en refroidissant et en agitant fréquemment; on maintient la liqueur acide avec l'acide sulfurique. Avec 30 grammes de lactone et douze à quinze fois son poids d'amalgame, la réduction n'exige guère que trente à quarante minutes. Dès

que le pouvoir réducteur a acquis son maximum, on alcalinise par la soude, on filtre après un traitement au noir lavé, on neutralise exactement par l'acide sulfurique, on concentre et on précipite par dix volumes d'alcool absolu chaud, afin d'éliminer les sels sodiques. On reprend le précipité par l'eau, on reprécipite par l'alcool, et on répète le traitement deux ou trois fois : les liquides alcooliques évaporés fournissent le sucre à l'état sirupeux.

Ce procédé est général : il s'applique aux acides galactonique, mannonique, mannose-carbonique, etc. Avec les acides bibasiques, l'acide saccharique, par exemple, on obtient un acide aldéhydique (E. Fischer).

Les gluconates alcalins sont incristallisables. Une solution aqueuse de l'acide libre n'est pas précipitée par les solutés métalliques.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{11}CaO^{14} + H^2O^2$, cristallise en croûtes minces ou en fines aiguilles groupées, perdant leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique. Dans l'alcool, il ne retient qu'un équivalent d'eau, qu'il perd sur le chlorure de calcium (Herzfeld); on dissout l'acide dans 5 parties d'eau, on ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant : la liqueur alcoolique laisse déposer une masse visqueuse qui se convertit, au bout de quelques jours, en groupes étoilés (H.).

Le *sel basique*, $C^{12}H^{10}Ca^2O^{14}$ (à 120 degrés), a été préparé par Hlasiwetz en ajoutant de la chaux hydratée dans un soluté tiède du sel précédent; on filtre et on porte à l'ébullition : le sel basique se dépose immédiatement.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{11}BaO^{14} + 3Aq$, cristallise en lamelles rhomboïdales, qui perdent une molécule d'eau sur le chlorure de calcium. 100 parties d'eau à 15°,5 dissolvent 3,5 parties d'acide anhydre, et 17,1 parties à 27 degrés (Habermann).

Le *sel basique*, desséché à 120 degrés, a pour formule $C^{12}H^{10}Ba^2O^{14}$

Le *sel de zinc*, $C^{12}H^{11}ZnO^{14} + 5Aq$, est cristallin, insoluble dans l'alcool (Griesshammer).

Le *sel de cadmium*, $C^{12}H^{11}CdO^{14}$, ne cristallise pas et sa solution aqueuse est précipitée par l'alcool.

Les *sels de plomb*, à 120 degrés, ont respectivement pour formules :

$$C^{12}H^{11}PbO^{14} \quad \text{et} \quad C^{12}H^{10}Pb^2O^{14}.$$

Acide paragluconique.

Cet acide, qui ne paraît pas encore bien défini, a été obtenu par Hönig en traitant à la température ordinaire l'acide gluconique sec par trois fois son poids d'acide nitrique d'une densité de 1,3 jusqu'à dissolution complète ; on neutralise par l'ammoniaque et on évapore au bain-marie. Par le refroidissement, il se forme deux couches, puis il se dépose des cristaux clinorhombiques de paragluconate d'ammonium, qu'on lave à l'alcool pour enlever l'azotate d'ammonium qui les accompagne; on achève de les purifier en les faisant cristalliser dans l'alcool. Le sel est pur lorsqu'il ne s'altère pas à 100 degrés : une trace

d'azotate suffit pour communiquer une teinte brune aux cristaux. On isole l'acide en passant par le sel de plomb, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré; on évapore ensuite dans le vide la solution filtrée.

C'est un sirop incolore, très acide, insoluble dans l'alcool; sa solution aqueuse n'est pas précipitée par les sels métalliques.

Les *sels d'ammonium* et *de potassium*, $C^{12}H^{11}(AzH^{4})O^{14}$ et $C^{12}H^{11}KO^{14}$, sont cristallisables.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont amorphes.

Le *sel basique de plomb*, $C^{12}H^{10}Pb^{2}O^{14}$, est un précipité blanc, qu'on obtient par double décomposition au moyen du sous-acétate de plomb.

D'après Hönig, l'acide paragluconique diffère des acides gluconique et mannitique, en ce que ses sels alcalins sont cristallisables, tandis que ceux de ces derniers sont amorphes; en outre, les sels alcalino-terreux des acides paragluconique et mannitique sont amorphes, alors que ceux de l'acide gluconique sont cristallins.

En comparant les sels des acides gluconique et paragluconique, ainsi que leurs dérivés acétylés et leurs éthers éthyliques, Volpert admet l'identité de tous ces corps; d'après lui, par conséquent, l'acide paragluconique n'existe pas.

Acide glycogénique.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{7}$.

Obtenu par Chittenden en oxydant le glycogène par le brome et l'oxyde d'argent :

$$C^{12}H^{10}O^{10} + Br^{2} + 2AgHO^{2} = 2AgBr + C^{12}H^{12}O^{14}.$$

Liquide sirupeux, qui dévie à droite et qui paraît identique avec l'acide dextronique.

Anhydride gluconique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{6}$.

Lorsqu'on évapore la solution aqueuse de l'acide gluconique pur, obtenu en précipitant exactement par l'acide oxalique le sel de calcium, et qu'on maintient le liquide sirupeux pendant quelque temps au bain-marie, il se dépose au bout de douze à quinze jours une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude; on active la purification par un lavage à l'alcool froid.

Le lactone, ainsi obtenu, est encore légèrement acide; il fond à 130-135 de-

grés. Il se distingue du lactone mannonique (*d*) par sa plus grande solubilité dans l'alcool chaud et par une plus forte rotation à droite :

$$[\alpha]_D = +68^\circ,2.$$

L'acide gluconique ordinaire (*l*) semble même très légèrement lévogyre à l'état de pureté; mais comme il se transforme, même à froid, en lactone, la solution paraît toujours dextrogyre (E. Fischer).

2° Acide gluconique lévogyre.

On dissout 50 grammes d'arabinose, $C^{10}H^{10}O^{10}$, dans 55 grammes d'eau chaude et, après refroidissement, on ajoute 10 grammes d'acide cyanhydrique pur. En abandonnant le mélange dans un endroit frais, le tout se transforme, au bout d'une semaine, en une masse cristalline qu'on fait bouillir avec 100 grammes de baryte cristallisée, dissoute dans 250 grammes d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; on étend le liquide de son volume d'eau, on précipite à chaud la baryte par l'acide sulfurique, on décolore par le noir animal et on évapore en consistance sirupeuse; le lactone mannonique (*l*) se dépose en grande partie; on additionne la masse cristalline d'une petite quantité d'alcool à 96 degrés, on filtre, on lave à l'alcool froid et on la fait cristalliser dans l'alcool chaud.

A l'évaporation, les eaux mères alcooliques laissent comme résidu un sirop incristallisable qui ne contient plus que des traces d'acide mannonique et l'acide gluconique lévogyre.

Pour isoler ce dernier, on transforme le sirop en hydrazide. A cet effet, on en dissout 20 parties dans 80 parties d'eau, on chauffe pendant une heure au bain-marie avec 20 parties de phénylhydrazine dissoute dans 15 grammes d'acide acétique à 50 pour 100; la masse cristalline, lavée à l'eau froide, à l'alcool et à l'éther, puis purifiée par cristallisation dans dix fois son poids d'eau chaude, contient encore un peu d'hydrazide mannonique (*l*). On la fait bouillir pendant une demi-heure avec trente fois son poids d'eau de baryte à 10 pour 100, on épuise par l'éther, qui enlève la phénylhydrazine, puis on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique et on concentre fortement, après décoloration par le noir animal. Le sirop, neutralisé, est bouilli avec du carbonate de chaux pur; le sel étant repris par un peu d'eau, on additionne le soluté d'alcool jusqu'à trouble persistant; il se précipite un liquide sirupeux qui devient cristallin avec le temps et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude : c'est du gluconate lévogyre à l'état de pureté.

50 grammes d'arabinose fournissent 20 grammes de lactone mannonique lévogyre et 8 à 9 grammes de gluconate de calcium :

$$C^{10}H^{10}O^{10}.C^2Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{12}H^{12}O^{14}.$$

L'acide gluconique lévogyre, séparé de son sel calcique par l'acide oxalique, est un corps sirupeux, qui se transforme partiellement en lactone lorsqu'on

fait bouillir sa solution aqueuse ; le sirop qu'on obtient à l'évaporation de cette dernière est incristallisable et fortement lévogyre.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{11}CaO^{14} + Aq$, qui ressemble beaucoup à son isomère dextrogyre, ne perd pas encore son eau de cristallisation à 105 degrés ; il est soluble dans 3-4 parties d'eau chaude. Pouvoir rotatoire des deux sels à 20 degrés :

$$[\alpha]_D = -6°,64; \qquad [\alpha]_D = +6°,66.$$

Ces rotations étant assez faibles, il est plus facile de distinguer les deux isomères en faisant bouillir deux solutions avec de l'acide chlorhydrique, afin d'obtenir des lactones à pouvoirs rotatoires inverses et plus élevés.

Le *sel de calcium basique* se prépare, comme son isomère, à l'état d'un précipité floconneux en faisant bouillir avec de la chaux la solution du sel neutre.

Les *sels de baryum, de strontium* et *de cadmium* n'ont pas été obtenus à l'état cristallin.

L'*hydrazide* est en petits prismes ou en lamelles incolores, qui fondent vers 200 degrés en se décomposant.

Le meilleur moyen de caractériser l'acide gluconique lévogyre consiste à le transformer en acide saccharique lévogyre. Pour reconnaître s'il contient de l'acide mannonique (*l*), on le transforme en sucre, puis en hydrazone ; la présence de la mannose (*l*), même en petite quantité, donne naissance à une hydrazone qui se précipite bientôt à l'état cristallin.

L'acide gluconique lévogyre a été transformé par Fischer en acide mannonique (*l*), et réciproquement.

La transformation partielle de cet acide mannonique en acide gluconique se produit lorsqu'on le chauffe avec de la quinoléine à 140 degrés. On obtient finalement un sirop qu'on épuise par de l'alcool à 96 degrés, pour éliminer à l'état de lactone l'acide mannonique qui n'a pas réagi. L'acide gluconique, qui reste dans les eaux mères, est ensuite caractérisé par sa transformation en acide saccharique, au moyen de l'acide nitrique.

Le changement inverse se produit dans les mêmes conditions : l'acide mannonique lévogyre est facilement caractérisé par son lactone (E. Fischer).

3° Acide gluconique inactif.

Les acides gluconiques actifs en se combinant donnent un dérivé inactif, analogue à l'acide racémique, par exemple. On peut l'obtenir en partant de l'acide mannonique, qu'on traite par la quinoléine.

Le *sel de calcium*, qui semble renfermer un équivalent d'eau, est bien cristallisé. Il se distingue de ses isomères par sa faible solubilité dans l'eau, car il n'est soluble que dans quinze à vingt fois son poids d'eau chaude ; la solution est sans action sur la lumière polarisée.

II. — Acides galactoniques.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{7}$.

SYN. — *Acides lactoniques.*

1° ACIDE GALACTONIQUE LÉVOGYRE.

Il a été découvert en 1862 par Barth et Hlasiwetz en attaquant successivement le sucre de lait par le brome et l'oxyde d'argent.

On chauffe le lactose, le brome et l'eau à 100 degrés, dans des tubes scellés; on décompose le soluté par l'oxyde d'argent, d'où résulte une liqueur acide qu'on sature par le carbonate de cadmium; on obtient un beau sel cadmique, peu soluble à froid, soluble dans l'eau bouillante; on le décompose par l'hydrogène sulfuré (B. et H.). En réalité, d'après Kiliani, Barth et Hlasiwetz n'ont obtenu que le lactone galactonique, $C^{12}H^{10}O^{12}$.

Pour préparer l'acide galactonique, on chauffe à l'ébullition pendant quatre heures 100 grammes de sucre de lait avec 400 grammes d'acide sulfurique à 5 pour 100; on neutralise par la baryte, on filtre, on laisse refroidir à 30 degrés et on ajoute 200 grammes de brome, réactif qui est vivement absorbé. On élimine le brome par l'oxyde d'argent, puis on fait bouillir avec du carbonate de cadmium et on concentre à cristallisation; on décompose le sel par l'hydrogène sulfuré. La solution, concentrée dans le vide sec, abandonne de petites aiguilles ayant pour formule $C^{12}H^{12}O^{14}$ (K.) :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + Br^{2} + H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{12}H^{12}O^{14}.$$

Il est très soluble dans l'eau, déliquescent; à 100 degrés, il perd une molécule d'eau et se convertit en anhydride; sa solution aqueuse ne réduit pas la liqueur cupro-potassique; sa solution alcoolique est précipitée par l'éther. Il dévie à gauche le plan de polarisation.

D'après Tollens et Schnelle, lorsqu'on ajoute à une solution de galactonate de calcium de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour mettre l'acide organique en liberté, on observe immédiatement une rotation lévogyre :

$$[\alpha]_D = -10°,56.$$

Elle augmente graduellement, et, au bout de deux ou trois semaines, elle est de — 46°,82. Si on chauffe pendant une demi-heure au bain-marie, elle s'élève à — 57°,84; mais elle tombe au bout de quinze jours à — 53°,86. Ces variations tiennent évidemment aux modifications de l'acide qui se transforme partiellement en lactone galactonique, dernier corps qui, à l'état cristallisé, possède une déviation constante ayant pour valeur :

$$[\alpha]_D = -58°,29.$$

Il donne avec la potasse fondante de l'acide acétique et de l'acide oxalique. L'acide azotique le convertit par oxydation en acide mucique. Traité par l'acide iodhydrique concentré, il est réduit comme son isomère, l'acide gluconique, avec production de caprolactone normal.

Les galactonates sont, pour la plupart, cristallisables.

Le *sel ammoniacal*, $C^{12}H^{11}(AzH^4)O^{14}$, devient jaunâtre à 100 degrés, perd de l'eau et de l'ammoniaque, en subissant une décomposition profonde. On peut l'obtenir en gros prismes qui appartiennent au système monoclinique.

Le *sel de potassium* n'a pas été obtenu à l'état cristallin.

Le *sel de sodium* cristallise avec deux molécules d'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{11}CaO^{14} + 5Aq$, est cristallin. Il perd deux molécules d'eau à 100 degrés, et le reste à 120 degrés; mais alors le sel s'altère et se colore en jaune (K.). Chauffé avec de l'eau de chaux, il laisse précipiter un sel basique.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{11}BaO^{14}$, se prépare à froid avec de l'eau de baryte. A l'ébullition, il se précipite un sel basique.

Le *sel de cadmium*, $C^{12}H^{11}CdO^{14} + Aq$, se dépose en petites aiguilles dans une solution chaude et concentrée.

Par une évaporation lente, il retient deux molécules d'eau. Il est peu soluble dans l'eau froide.

2° Acide galactonique inactif.

Suivant E. Fischer et Hertz, lorsqu'on réduit l'acide mucique par l'hydrogène naissant, on obtient un acide racémique inactif, $C^{12}H^{12}O^{14}$, qui conduit à un hexose inactif par suite d'une réduction plus complète. Au moyen de la strychnine, on dédouble cet acide en deux autres, qui sont ses isomères actifs.

On fait bouillir 250 grammes d'acide mucique purifié avec 9 litres d'eau, et on concentre la solution limpide jusqu'à 1500 grammes; on refroidit à zéro, en séparant l'acide qui se dépose, puis on ajoute par portions de 100 grammes de l'amalgame de sodium à 2,5 pour 100. Il faut maintenir la liqueur acide, à l'aide de l'acide sulfurique; lorsque le pouvoir réducteur est devenu très faible, on maintient la réaction légèrement alcaline. On emploie de 2 kilogrammes à 2^{kg},500 d'amalgame, ce qui exige sept heures d'action, la première seulement ayant lieu dans un milieu acide.

La liqueur filtrée est neutralisée par l'acide sulfurique et concentrée jusqu'à cristallisation du sulfate sodique; on ajoute alors 50 grammes d'acide sulfurique concentré, puis sept à huit volumes d'alcool à 95 degrés. Après refroidissement, on filtre, on chasse l'alcool, on fait bouillir avec du carbonate de baryum et on concentre : il se dépose une masse cristalline de galactonate inactif, formée de fines aiguilles, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude. En décomposant la solution aqueuse de ce sel par l'acide sulfurique, il reste

par concentration un sirop incolore, qui se prend rapidement en masse : c'est un mélange inactif d'acide et de lactone.

Pour dédoubler cet acide racémique, on dissout 20 grammes de lactone dans 600 centimètres cubes d'alcool à 70 degrés, on fait bouillir le soluté pendant une heure avec 50 grammes de strychnine; par concentration, l'alcool disparaît et la strychnine se précipite; on amène ensuite en consistance sirupeuse : il se forme, par le refroidissement, de fines aiguilles composées en grande partie de galactonate droit de strychnine; on en obtient une nouvelle quantité en concentrant les eaux mères, tandis que le sel gauche, beaucoup plus soluble, reste en dissolution.

Purifié par cristallisation dans l'alcool chaud ou l'esprit de bois, le sel cristallisé est très soluble dans l'eau. On le décompose par l'eau de baryte, on sépare la strychnine, on précipite la baryte par l'acide sulfurique et on concentre fortement, ce qui fournit un mélange d'acide et de lactone galactonique (*d*), avec une petite quantité de la combinaison (*i*), le tout fortement lévogyre. On peut transformer ce mélange en sels de calcium, qu'on sépare en profitant de leur différence de solubilité. Le sel (*d*) se dissout seul lorsqu'on chauffe le mélange des deux sels avec le double de son poids d'eau.

Le *galactonate de calcium* (*d*), ainsi obtenu, chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, est transformé en lactone (*d*), lequel est fortement lévogyre.

Les eaux mères, qui renferment le galactonate (*l*) de strychnine, étant traitées comme le sel (*d*), fournissent un mélange de sels calciques (*l* et *i*), qu'on fait bouillir avec le double de son poids d'eau; le sel (*l*), qui se dissout, donne, avec l'acide chlorhydrique, un mélange d'acide et de lactone dextrogyre (F. et H.).

Le *galactonate inactif de baryum*, $C^{12}H^{11}BaO^{12} + 5\,Aq$, obtenu en faisant bouillir le lactone inactif avec de l'eau et du carbonate de baryum, cristallise en amas sphériques, formés de fines aiguilles, qui ne perdent pas entièrement leur eau à 140 degrés et qui se décomposent à une température plus élevée.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{11}CaO^{12} + 5\,Aq$, est une poudre incolore, formée d'aiguilles microscopiques, solubles dans quarante à quarante-cinq fois leur poids d'eau bouillante, avec tendance à la sursaturation. Cette faible solubilité est caractéristique, car elle distingue nettement ce sel des sels actifs qui sont, comme on l'a vu plus haut, solubles dans le double de leur poids d'eau chaude.

Le *sel de cadmium* se prépare en faisant bouillir le lactone avec de l'eau et de l'hydrate de cadmium. En présence d'un excès d'hydrate, il se fait un sel basique insoluble, qu'on ramène à l'état de sel neutre au moyen d'un courant de gaz carbonique.

Il cristallise en aiguilles groupées en amas sphériques, qui retiennent un équivalent d'eau. Il est assez soluble dans l'eau chaude.

Le *phénylhydrazide* cristallise en aiguilles incolores, étoilées, fondant vers 205 degrés en se décomposant.

Anhydride galactonique inactif.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{6}$.

Pour isoler ce corps d'une solution sirupeuse d'acide galactonique inactif, on ajoute trois volumes d'eau à cette dernière et on essore les cristaux qui se déposent au bout de quelques heures. On les lave à l'alcool et à l'acide acétique, on les dissout à chaud dans l'acétone et on concentre jusqu'à cristallisation.

Le lactone inactif est sous forme de petits prismes groupés, fusibles à 122-125 degrés. Il est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, encore moins dans l'acétone et l'acide acétique; ces solutions sont inactives et absolument neutres.

Par oxydation au moyen de l'acide azotique, on obtient de l'acide mucique ordinaire (F. et H.).

Avec l'amalgame de sodium à 10 pour 100, en liqueur acide, on reproduit le générateur, le galactose inactif, qu'on purifie en le lavant à l'alcool méthylique et en le faisant cristalliser dans l'alcool absolu bouillant.

3° Acide talonique.

Chauffé avec de la quinoléine ou de la pyridine, l'acide galactonique se transforme en un nouvel isomère, l'acide talonique de Fischer. Par réduction, cet acide se convertit en un sucre, le *talose;* par oxydation, il se change en *acide talomucique,* isomère avec l'acide mucique.

250 grammes d'acide galactonique pur à 50 pour 100, provenant du galactonate de cadmium, sont chauffés pendant deux heures dans un autoclave, vers 150 degrés, avec 125 grammes de pyridine et un litre d'eau. La liqueur brune filtrée est bouillie avec 125 grammes d'hydrate de baryte, jusqu'à ce que la pyridine ait disparu; on précipite à chaud par l'acide sulfurique, on traite par le noir animal, on neutralise à l'ébullition par le carbonate de cadmium : la majeure partie de l'acide galactonique non transformé se dépose à l'état de sel de cadmium, et une nouvelle quantité est éliminée par concentration. On neutralise la liqueur devenue acide par le carbonate de cadmium et on laisse déposer pendant vingt-quatre heures. On étend d'eau, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et on fait bouillir la liqueur filtrée avec du carbonate de plomb. Le talonate de plomb qui se précipite est lavé, mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré : la liqueur filtrée donne par concentration un sirop légèrement coloré, ne contenant plus que fort peu d'acide galactonique.

Pour purifier tout à fait l'acide talonique, on fait bouillir sa solution aqueuse pendant un quart d'heure avec un léger excès de brucine, on évapore en sirop; il se dépose des cristaux qu'on lave à l'alcool absolu et qu'on fait cristalliser à

chaud dans l'esprit de bois. On obtient ainsi de fines aiguilles fusibles à 130-133 degrés, d'un sel de brucine, qu'on décompose par l'hydrate de baryte; le liquide filtré est évaporé à sec, le résidu est bouilli avec de l'alcool absolu pour enlever les dernières traces de brucine. On reprend le résidu par l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et, à l'évaporation, il reste un sirop fortement lévogyre, constitué par un mélange d'acide talonique et de son anhydride, mélange très soluble à chaud dans l'alcool. Par réduction, il donne un nouveau sucre, $C^{12}H^{12}O^{12}$, le *talose*, dont l'hydrazone est très soluble dans l'eau, tandis que les osazones talonique et galactonique sont identiques, comme pour le mannose et le glucose.

On revient, d'ailleurs, de l'acide talonique à l'acide galactonique, en opérant d'une manière analogue à la précédente : on chauffe 1 partie d'acide talonique à 150 degrés, pendant deux heures, avec 1 partie de pyridine et 5 parties d'eau.

Oxydé par l'acide nitrique, l'acide talonique donne de l'acide talomucique, $C^{12}H^{10}O^{16}$.

Les *talonates de calcium, de strontium, de baryum, de zinc* sont gommeux et très solubles dans l'eau.

Le *sel de cadmium* cristallise en fines aiguilles, qui ont pour formule :

$$C^{12}H^{11}CdO^{14} + Aq,$$

lorsqu'on précipite par l'alcool sa solution aqueuse.

Il est très soluble dans l'eau froide, ce qui le distingue de son isomère, le galactonate de cadmium (Fischer).

III. — **Acides mannoniques.**

1° Acide mannonique dextrogyre.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^6H^{12}O^7$.

Le mannose, isomère avec le dextrose, fournit avec l'eau de brome un acide $C^{12}H^{12}O^{14}$, qui est différent de ceux qui ont la même formule et qui sont connus jusqu'ici. Il est facile de se procurer cette matière sucrée depuis que Fischer et Hirschberger ont démontré son identité avec le sucre extrait de l'ivoire végétal (fruit du *Phyletephas macrocarpa*).

On dissout 1 partie de mannose dans 5 parties d'eau, on ajoute 2 parties de brome, et on agite de temps à autre, jusqu'à dissolution complète; on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, on chasse le brome à l'ébullition, on ajoute de l'oxyde d'argent et on précipite l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré. A l'évaporation, il reste un sirop incristallisable.

Les mannonates ne cristallisent pas davantage. Mais en traitant l'acide par l'acétate de phénylhydrazine, on obtient un hydrazide cristallisable, qu'on

décompose par l'eau de baryte : séparé de son sel de baryum et concentré au bain-marie, l'acide fournit un lactone qui cristallise avec facilité (F. et H.).

On peut aussi prendre pour point de départ l'ivoire végétal. On traite 1 kilogramme de ce produit par 2 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 6 pour 100, et on chauffe le tout pendant cinq heures à 100 degrés. On ajoute alors 2 parties de brome pour 1 partie de mannose dosée à l'état d'hydrazone, soit environ 500 grammes de brome. Au bout de deux ou trois jours, on chasse le brome par évaporation, on neutralise par le carbonate de plomb, on filtre et on précipite par l'acétate de plomb. La liqueur filtrée est chauffée pendant quatre heures au bain-marie avec de la phénylhydrazine et de l'acide acétique à 50 pour 100. Après refroidissement, on sépare l'hydrazide, on lave à l'eau et à l'alcool, on décolore sa solution chaude par le noir animal, et on concentre jusqu'à cristallisation. On obtient ainsi de petits prismes incolores qui ont pour formule $C^{24}H^{18}Az^{2}O^{12}$, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool, fondant à 214-216 degrés en se décomposant.

Pour isoler l'acide mannonique, on traite ce corps par trente fois son poids d'eau de baryte à 10 pour 100; après une demi-heure d'ébullition, on enlève la phénylhydrazine au moyen de l'éther, et on décompose le sel de baryum à l'ébullition par l'acide sulfurique. La liqueur filtrée, qui contient l'acide libre, est-elle amenée en consistance sirupeuse, on obtient une masse cristalline, qu'on purifie par un lavage à l'alcool froid et par cristallisation dans l'alcool chaud : c'est le lactose mannonique, $C^{12}H^{10}O^{12}$.

L'acide mannonique diffère de l'acide mannitique de Gorup-Besanez en ce qu'il ne réduit pas, comme ce dernier, la liqueur de Fehling.

Anhydride mannonique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{6}$.

Il cristallise à l'état d'aiguilles étoilées, incolores, fusibles vers 150 degrés, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, même à chaud; ses solutions sont dextrogyres :

$$[\alpha]_D = +53°,81.$$

Le lactose de l'acide arabinose-carbonique de Kiliani possède exactement la même rotation, mais en sens inverse. D'où il suit que ces deux lactones ne présentent qu'une isomérie physique : en mélangeant leurs solutions aqueuses équimoléculaires, on obtient en effet un corps inactif, qui fournit des sels inactifs et qui peut être scindé, dans certaines conditions, en ses deux générateurs actifs.

Oxydé par l'acide azotique, il engendre un acide bibasique qui diffère des acides saccharique, métasaccharique et isosaccharique.

Le *sel de calcium* est cristallisable et peu soluble dans l'eau.

Bouilli avec les carbonates solubles, la solution lactonique fournit des

mannonates. On a étudié ceux de calcium, de baryum et de strontium (F. et H.).

Fischer a transformé l'acide mannonique en acide gluconique en chauffant à 150-155 degrés 20 parties de lactone pur avec 5 parties d'eau et 40 parties de quinoléine. On peut encore plus simplement chauffer l'acide lui-même à 170 degrés, mais la plus grande partie se décompose. Réciproquement, l'acide gluconique, amené en consistance sirupeuse, se transforme en acide mannonique lorsqu'on le chauffe à 140 degrés, pendant quarante minutes, avec deux fois son poids de quinoléine. A cet effet, lorsque l'excès d'eau est enlevé, on traite le produit de la réaction par de l'eau de baryte en excès, on distille la quinoléine dans un courant de vapeur d'eau, et on précipite la baryte par l'acide sulfurique. Décolorée par le noir animal, la liqueur fournit à l'évaporation un sirop, qui ne tarde pas à cristalliser; après purification dans l'alcool, on obtient le lactone mannonique à l'état de pureté (Fischer).

2° Acide arabinose-carbonique.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{14} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}(O^{4})$.
Atom.. $C^{6}H^{12}O^{7} = CH^{2}OH.(CHOH)^{4}.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide mannonique lévogyre.*

On chauffe 1 partie d'arabinose, $C^{10}H^{10}O^{10}$, avec 1 partie d'eau, jusqu'à dissolution complète; on ajoute, après refroidissement, une quantité calculée d'acide cyanhydrique à 60-70 degrés; au bout de huit jours, il se dépose une poudre cristalline, qu'on saponifie à l'ébullition par de l'eau de baryte, on précipite par l'acide sulfurique, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique : on obtient finalement des cristaux qui répondent à la formule $C^{12}H^{10}O^{12}$.

Pour obtenir facilement de petites quantités d'acide arabinose-carbonique en solution, après séparation des cristaux, on sature la liqueur refroidie par le gaz chlorhydrique sec, et on abandonne le tout à la température ordinaire pendant douze heures; on chasse l'ammoniaque par évaporation avec de l'eau de baryte, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, et celui-ci par l'oxyde d'argent; on évapore ensuite doucement au bain-marie jusqu'en consistance sirupeuse (Kiliani).

C'est un acide pentoxycaproïque. En effet, lorsqu'on fait bouillir pendant deux heures son anhydride avec 15 parties d'acide iodhydrique concentré et un peu de phosphore rouge, on peut isoler deux produits : un lactone, $C^{12}H^{10}O^{4}$, caprolactone normal, bouillant à 220°,5, et une petite quantité d'acide caproïque normal, $C^{12}H^{12}O^{4}$ (K.).

Le *mannonate (l) de calcium* a été préparé par Fischer à l'état cristallin de la manière suivante : on fait bouillir la solution aqueuse de lactone mannonique (*l*), pendant une demi-heure, avec du carbonate de calcium pur; on concentre à un petit volume la liqueur filtrée et on ajoute de l'alcool chaud,

tant que le soluté reste limpide; par le refroidissement, ce dernier fournit des cristaux, dont une petite quantité suffit pour amener à cristallisation une solution aqueuse concentrée.

Ce sel de calcium est en fines aiguilles, groupées en boules, retenant trois équivalents d'eau qui ne s'échappent pas à 100 degrés.

Lactone arabinose-carbonique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{6}$.

Il cristallise en aiguilles incolores, neutres, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'eau. Il se ramollit vers 145-150 degrés. C'est un corps lévogyre, ayant pour pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = -54^\circ{,}8.$$

Par une ébullition d'un quart d'heure avec les carbonates alcalins et alcalino-terreux, on obtient les sels correspondants. Kiliani a étudié ceux de *calcium* et de *baryum*, tous deux amorphes. La solution concentrée du premier devient facilement gélatineuse.

3° Acide mannonique inactif.

On obtient le lactone de cet acide en évaporant des solutions aqueuses, équimoléculaires, de lactone mannonique (*i*) et de lactone arabinose-carbonique.

C'est une masse cristalline, incolore, rayonnée, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau chaude; son point de fusion, qui n'est pas absolument fixe, est situé entre 149 et 155 degrés, un peu plus haut que celui de ses composants; elle possède une saveur sucrée, et sa solution, qui est neutre, réduit la liqueur de Fehling.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{11}CaO^{14}$, est cristallin.

L'*hydrazide*, obtenu en chauffant le lactone avec la phénylhydrazine, en présence de l'acide acétique, est en cristaux qui ressemblent à ceux du sel marin. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude; il fond vers 230 degrés, en dégageant des gaz.

L'acide mannonique (*i*) est un racémique d'après son mode de formation; on peut d'ailleurs le dédoubler par fermentation ou par les alcaloïdes :

1° *Par le Penicillium glaucum.* — On dissout 1 gramme de lactone (*i*) dans 100 grammes d'eau, on neutralise par un peu d'ammoniaque; on ajoute ensuite 1 centimètre cube d'une solution contenant 0,10 de phosphate de potassium et 0,020 de sulfate de magnésium pour 100 centimètres cubes d'eau; on stérilise à l'ébullition et on ajoute quelques spores de penicillium. Le tout

étant abandonné à une température de 30-34 degrés, la solution devient lévogyre; au bout d'une quinzaine de jours, on peut y constater la présence du lactone de l'acide arabinose-carbonique, mais son isolement est difficile, et il est préférable de recourir au procédé suivant;

2° *A l'aide de la strychnine.* — En faisant bouillir ensemble des solutions alcooliques de lactone (*i*) et de strychnine, il se dépose à l'évaporation un mélange des deux composants et une masse cristalline composées de fines aiguilles, qui se dissout à l'ébullition dans l'alcool absolu; bouillie pendant quelques instants, la solution fournit un précipité d'arabinose-carbonate de strychnine, qu'il est facile de transformer en lactone arabinose-carbonique, fusible à 146-151 degrés.

Le *mannonate* (*d*) de strychnine, beaucoup plus soluble, cristallise lorsqu'on refroidit la solution vers zéro : il régénère aisément le lactone mannonique (*d*), et on arrive à préparer l'acide mannonique (*d*), à l'état de pureté, en passant par le sel de morphine.

D'après E. Fischer, l'α-acrose étant le lévulose inactif et l'α-acrite la mannite (*i*), on arrive aux sucres naturels par la fermentation du sucre inactif, ou même en transformant par oxydation la mannite (*i*) en acide mannonique (*i*), dédoublant ce dernier en ses composants actifs, qu'on réduit ensuite par les méthodes ordinaires. C'est, en effet, ce que l'expérience vérifie (F.). La méthode est la suivante :

En oxydant la mannite (*i*) obtenue, soit en partant de l'acide mannonique (*i*), soit en traitant la glycérine par l'acide nitrique étendu, on obtient le mannose (*i*), qu'on transforme en hydrazone. Le mannose (*i*) régénéré et oxydé à froid par le brome fournit l'acide mannonique (*i*), qu'on isole sous forme d'hydrazide. Ce dernier corps, traité par l'eau de baryte, fournit l'acide mannonique (*i*), qu'on dédouble par la strychnine.

En résumé, on transforme l'α-acrose, dérivant du bromure d'acroléine, de l'aldéhyde formique ou du glycérose, en phénylglucosazone (*i*), que l'acide chlorhydrique transforme en glucosone (*i*), lequel donne avec le zinc et l'acide acétique le lévulose (*i*).

Ce lévulose fournit par fermentation le lévulose (*l*), et par l'amalgame de sodium la mannite (*i*) ou α-acrite, qu'on change aisément par oxydation en mannose (*i*) et en acide mannonique (*i*), etc.

ACIDE MANNITIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^6H^{12}O^7$.

Il a été obtenu dès l'année 1861, par Gorup-Besanez, en oxydant la mannite naturelle par le noir de platine. On broie 2 parties de ce dernier avec 1 partie de mannite, on ajoute de l'eau et on expose le tout à une température de 30 à 40 degrés, pas davantage. Lorsque la mannite a disparu, ce qui a lieu au bout de trois semaines environ pour 25 à 30 grammes de matière première,

on précipite la liqueur acide par l'acétate de plomb, et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré.

Par concentration, on obtient un sirop fortement acide, qui décompose les carbonates avec effervescence, dissout le zinc et le fer à la température ordinaire. Il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; chauffé dans un air sec, il commence à s'altérer vers 80 degrés.

Ses sels sont solubles dans l'eau et incristallisables, à l'exception de ceux de plomb et d'argent qui sont peu solubles.

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^{10}Pb^2O^{14}$, obtenu en saturant le sirop par le carbonate de chaux et précipitant par l'alcool, se sépare sous forme d'un précipité grenu, cristallin; toutefois, la plus grande partie reste sur le filtre à l'état insoluble, sous forme d'une masse résineuse (G.).

L'acide mannitique est évidemment un acide mannonique ou un mélange d'acides mannoniques. Sa formation est accompagnée d'un glucose inactif, fermentescible.

IV. — **Acides guloniques.**

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^6H^{12}O^7$.

1° Acide gulonique droit.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^6H^{12}O^7 = CO^2H.(CHOH)^4.CH^2OH$.

En oxydant par le brome l'acide glycuronique, $C^{12}H^{10}O^{14}$, Thierfelder a reproduit l'acide saccharique ordinaire; en opérant avec l'amalgame de sodium, il a obtenu en sirop jaunâtre qu'il a pris d'abord pour de l'acide gluconique impur, mais qui constitue en réalité un isomère, l'acide gulonique dextrogyre.

Pour le préparer, on traite le saccharate de cadmium par l'hydrogène sulfuré, on concentre un sirop d'acide libre et on le chauffe pendant cinq à six heures au bain-marie pour le transformer presque totalement en lactone. On dissout 20 grammes de ce produit dans 150 grammes d'eau, on refroidit fortement, on ajoute d'abord 3 centimètres cubes d'acide sulfurique à 20 pour 100, puis 300 grammes d'amalgame à 25 pour 100; on laisse alors la liqueur devenir faiblement alcaline et on continue d'ajouter peu à peu, toujours en agitant, 400 grammes d'amalgame.

La liqueur ayant perdu tout pouvoir rotatoire, on la neutralise par l'acide sulfurique et on concentre jusqu'à cristallisation du sulfate de sodium; on ajoute la quantité d'acide sulfurique pour mettre les acides organiques en liberté, soit environ 10 grammes pour 20 grammes d'acide saccharique, et on additionne le tout de huit fois son volume d'alcool absolu chaud. On filtre, on

évapore la liqueur alcoolique au dixième de son volume, on étend d'eau, on neutralise par la baryte, puis on fait passer un courant de gaz carbonique, on évapore en sirop et on reprend par l'eau : l'acide saccharique est éliminé à l'état de sel de baryum peu soluble. Traitée par l'acide sulfurique, la liqueur fournit par concentration un sirop qui laisse déposer des cristaux de lactone gluconique; on les lave à l'eau froide et à l'alcool étendu, avant de la faire cristalliser dans l'alcool chaud à 60 degrés (Fischer et Piloty).

L'acide gulonique est un liquide sirupeux. Il s'unit à la phénylhydrazine pour fournir un hydrazide fondant à 147-149 degrés, soluble dans l'acide, ainsi que dans l'alcool, surtout à chaud.

Lactone gulonique (*d*).

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^6H^{10}O^6$.

Le lactone gulonique dextrogyre est en cristaux fusibles à 180-181 degrés; son pouvoir rotatoire a pour valeur :

$$[\alpha]_D = +55°,1.$$

Réduit par l'amalgame de sodium, en présence de l'acide sulfurique, il se convertit en un sucre nouveau, le gulose (*d*), $C^{12}H^{12}O^{12}$, corps sirupeux, très soluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool absolu.

L'acide azotique d'une densité de 1,5 transforme le lactone gulonique en acide saccharique ordinaire.

2° Acide xylose-carbonique.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^6H^{12}O^7$.

Syn. — *Acide gulonique lévogyre.*

En fixant les éléments de l'acide cyanhydrique sur le xylose, E. Fischer a préparé un acide hexonique nouveau qu'il appelle acide xylose-carbonique. Séparé de son sel de baryum, on obtient à l'évaporation un lactone cristallisé, qui est le lactone gulonique (*l*), auquel correspondent le gulose (*l*) et l'acide saccharique (*l*).

On traite à froid 100 grammes de xylose, dissous dans 200 grammes d'eau, par une quantité calculée d'acide cyanhydrique et quelques gouttes d'ammoniaque; après deux jours de contact, on ajoute un soluté de 200 grammes de baryte dans 1200 grammes d'eau, et on fait bouillir tant qu'il se dégage des vapeurs ammoniacales ; il se précipite un sel basique de baryum, qu'on décom-

pose par l'acide sulfurique. Décolorée par le noir et concentrée, la liqueur fournit des cristaux ayant pour formule $C^{12}H^{10}O^{12}$ (Fischer et Stahel).

Le *sel de baryum basique* cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles, groupées sphériquement.

Le *sel neutre*, qui est très soluble dans l'eau, n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

Le *sel neutre de calcium*, $2C^{12}H^{11}CaO^{14} + 7Aq$, cristallise très lentement en fines aiguilles, groupées sphériquement. Il perd son eau de cristallisation à 105 degrés.

L'*hydrazide*, obtenu en chauffant pendant une heure au bain-marie 2 grammes de lactone avec 4 grammes d'eau et 1gr,5 de phénylhydrazine, se dépose de l'eau chaude en cristaux fusibles à 147-149 degrés, se décomposant vers 195 degrés.

Lactone xylose-carbonique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^6H^{10}O^6$.

Il est sous forme de beaux cristaux, fusibles à 181 degrés; sa déviation, qui est lévogyre, a pour valeur à 20 degrés :

$$[\alpha]_D = -55°,3.$$

Il est très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'alcool absolu; sa saveur est légèrement sucrée.

Traité par l'amalgame de sodium, en solution à 10 pour 100, dans un milieu acide, il se convertit en un sucre sirupeux, $C^{12}H^{12}O^{12}$, le gulose (*l*), caractérisé par la grande solubilité de son osazone; ce dernier corps se distingue de la glucosazone par sa grande solubilité dans l'alcool et par son point de fusion, qui est moins élevé (F. et S.).

Lactone gulonique inactif.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^6H^{10}O^6$.

Préparé synthétiquement par Fischer et Stahel en concentrant un mélange équimoléculaire de solutions aqueuses des lactones guloniques (*l*) et (*d*).

Les cristaux obtenus fondent à 160 degrés.

ACIDES $C^{14}H^{14}O^{14}$.

ACIDE RHAMNO-HEXONIQUE.

Equiv... $C^{14}H^{14}O^{14} = C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})^{5}(O^{4})$.
Atom... $C^{7}H^{14}O^{7} = CH^{3}(CHOH)^{5}.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide isodulcite-carbonique.* — *Acide rhamnose-carbonique.*

L'isodulcite ou rhamnose, $C^{12}H^{12}O^{10}$, est un alcool aldéhydique susceptible de fixer les éléments de l'acide cyanhydrique, à la manière de l'arabinose, par exemple.

On dissout 100 grammes de rhamnose dans 200 centimètres cubes d'eau et on ajoute 60 grammes d'acide cyanhydrique à 50 pour 100. On chauffe 5 centimètres cubes de ce mélange en vase clos vers 60 degrés, pendant une demi-heure environ, jusqu'à coloration jaune, on ajoute le produit au reste du liquide et on chauffe le tout à 40 degrés, pendant cinq à six heures au bain-marie. On obtient finalement un liquide brun, qu'on évapore au bain-marie, on dissout le résidu dans un litre d'eau et on évapore après addition de 150 grammes d'hydrate de baryum cristallisé, jusqu'à ce que toute trace d'ammoniaque ait disparu; on fait passer un courant de gaz carbonique, on décolore au noir et on concentre la liqueur filtrée, sensiblement décolorée, jusqu'à cristallisation, 100 grammes d'isodulcite fournissant environ 95 grammes de sel de baryum, soit 62 pour 100 du rendement théorique (E. Fischer et Tafel).

Lorsqu'on cherche à mettre l'acide en liberté, on n'obtient à l'évaporation que l'anhydride correspondant, $C^{14}H^{12}O^{12}$. Traité par l'acide iodhydrique, il se comporte comme l'acide dextrose-carbonique : on obtient un produit lactonique et un acide qui n'est autre chose que l'acide heptylique normal, $C^{14}H^{14}O^{4}$.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{13}BaO^{14}$, cristallise en lamelles très solubles dans l'eau bouillante, beaucoup moins dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool absolu.

Anhydride rhamno-hexonique.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^{7}H^{12}O^{6}$.

L'acide rhamno-hexonique, mis en liberté de son sel de baryum, se transforme par évaporation de sa solution aqueuse en un anhydride qui se dépose en masse cristalline; celle-ci, dissoute dans l'alcool et précipitée par l'éther, se présente sous forme d'aiguilles blanches, groupées concentriquement.

Ce lactone se ramollit vers 162 degrés et fond à 168 degrés, pour se décomposer à une température plus élevée. C'est un corps neutre, très soluble dans

l'eau et dans l'alcool, fort peu soluble dans l'éther (F. et T.). Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée (Fischer et Piloty) :

$$[\alpha]_D = +83^\circ,8 \text{ (temp. de } 20^\circ).$$

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{14}$.

BARTH et HLASIWETZ. — Sur un nouvel acide dérivé du sucre de lait. *Rép. de chim. pure*, 234 (1862).

BOUTROUX. — Formation de l'acide gluconique par les moisissures. *Jahresb. der Therchem.*, 52 (1880).

CHITTENDEN. — Produits d'oxydation du glycogène. *Soc. chim.*, XXVII, 414.

FISCHER (E.). — Synthèses du mannose et du lévulose : acides mannoniques. *Soc. chim.* [3], III, 391.

— Réduction du groupe des sucres : transformation de l'acide gluconique en aldéhyde. *Ibid.*, III, 866 ; V, 699.

— Isomères optiques du glucose, de l'acide gluconique et de l'acide saccharique. *Ibid.*, V, 705.

— Sur un nouvel isomère de l'acide galactonique. *Ibid.*, VII-VIII, 774.

— Acide xylose-carbonique. *Ibid.*, V, 711.

FISCHER et CURTISS. — Sur les acides guloniques optiquement isomères. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 964.

FISCHER et HERTZ. — Réduction de l'acide mucique, acide galactonique (*i*). *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 968.

FISCHER et HIRSCHBERGER. — Sur le mannose : acide mannonique. *Soc. chim.* [3], III, 890.

FISCHER et PASSAMORE. — Sucres obtenus avec le mannose (*d*), plus riches que lui en carbone. *Soc. chim.* [3], V, 701.

FISCHER et PILOTY. — Réduction de l'acide saccharique : acide gulonique (*d*). *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 105.

FISCHER et STAHEL. — Sur l'acide xylose-carbonique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 108.

FISCHER et TAFEL. — Sur l'isodulcite : acide isodulcite-carbonique. *Soc. chim.* [3], I, 379; V, 712.

GORUP. — Acide mannitique. *Rép. de chim. pure*, 401 (1861).

GRIESSHAMMER. — Sur l'acide gluconique. *Jahresb. der Chem.*, 852 (1879).

HABERMANN. — Sur l'acide dextronique. *Soc. chim.*, XVII, 415.

HABERMANN et HLASIWETZ. — Recherches sur les sucres : acide gluconique. *Soc. chim.*, XIV, 264.

HEFTER. — Préparation de l'acide gluconique par l'oxyde de mercure. *Soc. chim.* [3], III, 707.

HERZFELDT. — Sur les acides gluconiques de diverses origines. *Soc. chim.*, XLII, 533.

HÖNIG. — Acide paragluconique. *Soc. chim.*, XXXIV, 501.

KILIANI. — Oxydation du galactone et de l'acide galactonique par l'oxyde d'argent : préparation de l'acide galactonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 232.

— Recherches sur l'acide galactonique. *Soc. chim.*, XLV, 760.

— Recherches sur l'arabinose : acide arabinose-carbonique. *Soc. chim.*, XLVII, 411; XLVIII, 282.

KILIANI et KLEEMANN. — Transformation de l'acide gluconique en caprolactone. *Soc. chim.*, XLIII, 255. — Préparation de l'acide gluconique. *Ibid.*, XLIV, 542.

SCHNELLE et TOLLENS. — Sur le pouvoir rotatoire des acides du groupe de l'acide gluconique. *Soc. chim.* [3], VI, 100.

THIERFELDER. — Sur l'acide gulonique. *Zeits. phys. Chem.*, XV, 71. — *Soc. chim.*, XLVII, 776; XLIX, 317.

VOLPERT. — Sur les acides gluconiques. *Soc. chim.*, XLVII, 775.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{14}$.

I

ACIDES $C^{10}H^{8}O^{14}$.

I. — Acide aposorbique.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{14}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{7}$.

Il a été découvert en 1860 par Dessaignes en oxydant la sorbine, $C^{12}H^{12}O^{12}$, par l'acide azotique. On chauffe 1 partie de ce sucre avec 2 parties d'acide d'une densité de 1,32 et 2500 grammes d'eau ; il se forme en même temps de l'acide racémique, de l'acide tartrique droit et de l'acide oxalique ; on sépare les deux premiers à l'état de sels acides d'ammoniaque, puis on précipite successivement la liqueur filtrée par l'acétate de chaux et par l'acétate de plomb ; ce dernier précipité est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré.

L'acide aposorbique cristallise en lamelles confusément enchevêtrées, rarement en rhomboèdres minces et isolés ; 100 parties se dissolvent à 15 degrés dans 163 parties d'eau. Il n'est pas hydraté.

Chauffé graduellement, il fond vers 110 degrés en perdant de l'eau ; il se colore à 170 degrés et laisse vers 200 degrés un résidu charbonneux, spongieux ; le liquide distillé ne renferme pas d'acide pyruvique.

Le *sel acide d'ammonium* est sous forme de houppes soyeuses, très solubles dans l'eau. La solution acide, à demi saturée par l'ammoniaque, ne donne pas, comme l'acide tartrique, de précipité cristallin ; elle ne précipite pas non plus par l'acétate de potassium et l'azotate mercurique.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^{6}Ca^{2}O^{14} + 4H^{2}O^{2}$, est cristallin, soluble dans la potasse et dans le sel ammoniacal.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{4}Pb^{4}O^{14} + H^{2}O^{2}$, est un sous-sel amorphe, à peine soluble dans l'eau froide.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{6}Ag^{2}O^{14}$, est amorphe.

D'après Kiliani et Scheibler, la sorbine ou sorbinose fournit à l'oxydation par l'acide nitrique un acide trihydroxyglutarique, identique avec celui qui résulte de l'oxydation de l'arabinose.

Pour l'obtenir, on chauffe pendant deux jours au bain-marie, vers 35 degrés, 10 grammes de sorbinose avec 20 grammes d'acide azotique d'une densité de 1,39 ; on évapore à basse température (50-55 degrés) jusqu'en consistance sirupeuse, on ajoute 250 centimètres cubes d'eau, on fait bouillir avec de la

craie en excès, on filtre et on concentre : le sel calcique est transformé en sel plombique, qu'on lave à l'eau froide, avant de le décomposer par l'hydrogène sulfuré. On obtient un acide libre, qui ne cristallise que difficilement et dont le point de fusion est de 127 degrés (K. et S.).

II. — Acides trioxyglutariques.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{14}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{7}$.

La théorie fait prévoir l'existence de quatre acides trioxyglutariques isomériques, deux actifs et optiquement inverses (1, 2) et deux inactifs (3, 4), acides qu'on peut représenter par les formules atomiques suivantes :

(1)	(2)	(3)	(4)
CO^2H	CO^2H	CO^2H	CO^2H
H.C(OH)	(OH)CH	HC(OH)	HC(OH)
(OH)C	HC(OH)	(OH)CH	HC(OH)
(OH)CH	HC(OH)	HC(OH)	HC(OH)
CO^2H	CO^2H	CO^2H	CO^2H.
Acides actifs.		Acides inactifs.	

L'acide (1) prend naissance lorsqu'on oxyde l'arabinose par l'acide nitrique ; l'acide (3), dans l'oxydation du xylose. D'après les analogies, la pyridine ou la quinoléine doivent transformer ces deux corps en leurs isomères. Ainsi, en partant de l'acide arabonique, qui est lévogyre, on doit obtenir un acide isomère que l'oxydation transforme en acide trioxyglutarique inactif (4); de même, on passera de l'acide xylonique à l'acide trioxyglutarique dextrogyre.

On traite 1 partie d'arabinose par 2,5 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,2, comme pour la préparation de l'acide arabonique; on évapore jusqu'en consistance sirupeuse, on ajoute 25 parties d'eau et on fait bouillir avec de la craie. La liqueur filtrée abandonne par le refroidissement un sel de calcium peu soluble, rouge brique, ressemblant au saccharate de calcium ; on le transforme en sel potassique, qu'on décompose à la manière ordinaire. On obtient le même sel en partant de la sorbine ou sorbinose, comme on l'a dit plus haut. Il en est de même du trihydroxyglutarate, obtenu par Will et Peters, en oxydant le rhamnose (isodulcite) par l'acide azotique, et de celui qui se forme en même temps que l'acide mucique dans l'oxydation de la quercite (K. et S.).

L'acide libre, dérivé de l'arabinose et séparé de son sel calcique au moyen de l'acide oxalique, cristallise dans l'alcool en lamelles microscopiques qui fondent à 127 degrés, alors que l'acide aposorbique de Dessaignes ne fond qu'à 110 degrés. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling et se combine à froid avec la potasse, ce qui prouve qu'il ne s'agit pas ici d'un acide lactonique.

Le *sel neutre d'ammonium* cristallise en fines aiguilles.

Le *sel acide de potassium* et le *sel neutre de sodium* n'ont pas été obtenus à l'état cristallin.

L'acide trioxyglutarique, retiré du rhamnose, se prépare en traitant le sel de potassium correspondant par l'acide sulfurique, concentrant la liqueur, l'épuisant par l'alcool et amenant en consistance sirupeuse.

Il se dépose au bout de quelques semaines en lamelles fusibles à 118-120 degrés (W. et P.).

D'après Fischer et Piloty, on obtient un acide trioxyglutarique inactif en partant du lactone ribonique, $C^{10}H^{8}O^{10}$, qu'on oxyde avec 2,5 parties d'acide azotique d'une densité de 1,12. Lorsque tout l'acide azotique a disparu, il reste 11 grammes d'un sirop jaune (pour 10 grammes de lactone), qu'on étend de 160 centimètres cubes d'eau; on neutralise à l'ébullition par la craie et on décolore au noir animal. Par le refroidissement, il se dépose un sel calcique à l'état de poudre cristalline; en concentrant dans le vide, vers 50 degrés, on obtient un nouveau dépôt plus blanc que le premier, en tout 4gr,50. On décompose ce sel en l'introduisant par petites portions dans une solution chaude d'acide oxalique, on précipite l'excès de réactif par la chaux, on décolore au noir et on concentre dans le vide à 60 degrés. Il reste un sirop qui abandonne par le refroidissement des cristaux ayant pour formule $C^{10}H^{6}O^{12}$, représentant un anhydride, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther acétique chaud.

Cet anhydride, qui est optiquement inactif, fond à 170-171 degrés, en se décomposant; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone, beaucoup moins dans l'éther acétique, à peine dans l'éther. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Bouilli avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore amorphe, il fournit l'acide pyrotartrique normal, fusible à 96 degrés.

L'acide trioxyglutarique inactif, dérivé du xylose, se transforme plus difficilement en lactone. Il fond à 152 degrés et donne un sel de potassium,

$$C^{10}H^{6}K^{2}O^{14} + 2H^{2}O^{2},$$

qui cristallise avec facilité, tandis que celui de Fischer et Piloty est incristallisable.

III. — Acide cassonique.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{14}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{7}$.

Acide encore mal connu, probablement un mélange, obtenu par Siewert en 1859 au moyen du sucre de canne et de l'acide azotique. D'après Hönig, il est préférable d'oxyder l'acide gluconique; on procède comme pour la préparation de l'acide saccharique; on enlève ce dernier, ainsi que l'acide oxalique, et on précipite par l'acétate de plomb, le précipité étant ensuite décomposé à la manière ordinaire.

Liquide sirupeux, épais, rougeâtre, réduisant la solution d'argent ammoniacale. On n'a pas préparé de sels acides.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{6}Ba^{2}O^{14}$ (à 98 degrés), est blanc, pulvérulent, soluble dans le sel ammoniac.

II

ACIDES $C^{12}H^{10}O^{14}$.

I. — Acide trioxyadipique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{7}$.

Obtenu par Marquardt en faisant bouillir avec de l'eau de baryte l'acide adipique tribromé, $C^{12}H^{7}Br^{3}O^{8}$. Il est sous forme de cristaux dont le sel de baryum a pour formule :

$$2\,C^{12}H^{8}Ba^{2}O^{14} + H^{2}O^{2}.$$

Le même acide, avec un isomère, a été obtenu par Kiliani en chauffant à 50 degrés, pendant deux jours, 1 partie de métasaccharine avec 2 parties d'acide azotique d'une densité de 1,2; en réduisant la liqueur par évaporation à la moitié de son volume, il se sépare un mélange d'acides trioxyadipique et oxalique, qu'on sèche sur de la porcelaine poreuse; on reprend par l'eau et on précipite l'acide oxalique, soit par le carbonate de chaux, soit par l'eau de chaux.

Il cristallise en lamelles triangulaires, appartenant au système monoclinique; il fond à 146 degrés, en se décomposant. Il est assez soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool et dans l'éther. Le phosphore et l'acide iodhydrique le ramènent à l'état d'acide adipique.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{8}Ca^{2}O^{14} + 4H^{2}O^{2}$, préparé en traitant l'acide libre par l'eau de chaux, est caractéristique; il est peu soluble dans l'eau, même à chaud.

Les *sels de zinc*, *d'argent*, *de cuivre* et *de plomb* sont également hydratés; le premier, avec sept molécules d'eau, et les autres, avec quatre molécules seulement (K.).

II. — Acide hydruvique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{7} = O[(CH^{3})C(OH).CO^{2}H]^{2}$ (?).

D'après Finckh, lorsqu'on traite l'acide pyruvique par l'eau de baryte et qu'on enlève l'excès de réactif par l'acide carbonique, il se produit par con-

densation un acide ayant pour formule $C^{18}H^{12}O^{18}$. D'après Bottinger, le sel de baryum a pour formule $C^{12}H^{8}Ba^{2}O^{14}$, l'acide libre résultant de la fixation d'une molécule d'eau sur deux molécules d'acide pyruvique :

$$2C^6H^4O^6 + H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^{14}.$$

Lorsqu'on évapore sa solution, on n'obtient qu'un liquide sirupeux.

Le *sel de baryum* se prépare encore en traitant le sel basique successivement par l'acide acétique et l'alcool. C'est un corps pulvérulent, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, qu'un excès d'eau de baryte transforme en sel basique. Il se décompose à l'ébullition dans l'eau en plusieurs produits acides, gaz carbonique, acides acétique et oxalique, acides uvitinique et uvitonique.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{8}Ca^{2}O^{14}$ (à 100 degrés), est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool (B.).

III. — Acide glycuronique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^6H^{10}O^7 = CO^2H.(CH.OH)^4.CHO$ (?).

L'acide glycuronique a été obtenu en 1880 par Meyer et Schmiedeberg, en décomposant par les acides minéraux étendus les acides α et β-camphoglycuroniques, contenus dans l'urine des chiens qui avaient absorbé du camphre dans leurs aliments : il y a un dédoublement de la molécule par hydratation :

$$\underbrace{C^{32}H^{24}O^{16}}_{\text{Ac. camphoglycuronique.}} + H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^{14} + \underbrace{C^{20}H^{16}O^4}_{\text{Camphérol.}}$$

Cet acide, ou ses isomères, est un élément constant de toute une série de substances conjuguées, qui apparaissent dans l'urine après l'ingestion de plusieurs matières organiques, notamment les suivantes : les camphres, les hydrates de chloral et de butylchloral (Musculus et de Mering, Külz); le nitrotoluène (Jaffé); le phénol, les benzines monochlorée et monobromée (Baumann et Preusse, Jaffé, Kossel); la dichlorobenzine, le xylène, le cumène (Külz). L'urine dévie ordinairement à gauche et réduit la liqueur cupro-potassique. Elle renferme parfois de l'acide urocholalique, $C^{16}H^{11}Cl^{3}O^{14}$, que les acides dédoublent en acide glycuronique et en alcool trichloré :

$$C^{16}H^{11}Cl^3O^{14} + H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^{14} + C^4H^3Cl^3O^2.$$

L'acide urobutylchloralique se comporte de la même manière.

L'acide euxanthique, $C^{38}H^{16}O^{20}$, se dédouble en acide glycuronique et en euxanthone, lorsqu'on le chauffe à 140 degrés avec de l'acide sulfurique à 2 pour 100 (Spiegel) :

$$C^{38}H^{16}O^{20} + H^2O^2 = C^{26}H^8O^8 + C^{12}H^{10}O^{14}.$$

Le contenu des tubes se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline d'euxanthone, et la solution renferme l'anhydride glycuronique, qu'on obtient en gros cristaux à l'évaporation.

Pour préparer l'acide glycuronique, on fait bouillir au réfrigérant ascendant une solution contenant 6 à 8 pour 100 d'acide camphoglycuroniqne et 5 pour 100 d'acide chlorhydrique ; au bout de deux heures d'ébullition, on enlève par l'éther le camphérol, et on continue l'opération, tant que ce dernier corps prend naissance. Le liquide brunit et dégage un peu d'acide carbonique, par suite de la décomposition d'un peu d'acide glycuronique; on neutralise par le carbonate de plomb, on concentre dans le vide et on précipite le sel plombique par l'alcool; repris par l'eau, le précipité est décomposé par l'hydrogène sulfuré.

A l'évaporation lente, on obtient parfois des aiguilles qui paraissent constituer l'acide glycuronique, mais il reste ordinairement un sirop qui abandonne ses cristaux d'anhydride.

Il est préférable de chauffer à 125 degrés, pendant une heure, l'acide euxanthique avec cent fois son poids d'eau dans une marmite de Papin purgée d'air; on filtre pour séparer l'acide non transformé, on concentre dans le vide vers 40 degrés la liqueur acide et on obtient finalement des cristaux d'anhydride glycuronique; les eaux mères, à l'ébullition avec l'eau, en fournissent encore une certaine quantité. On purifie le tout par cristallisation dans l'eau chaude, en présence d'un peu de noir animal. Pour isoler l'acide, on transforme l'anhydride en sel de baryum, qu'on décompose par l'acide sulfurique (Thierfelder).

L'acide libre reste sous forme d'un liquide sirupeux, qui réduit les solutions alcalines de cuivre et de bismuth, donne avec le nitrate d'argent ammoniacal un miroir métallique et décolore à chaud une solution alcaline d'indigo. Traité par le brome, en présence de l'eau, il se transforme en acide saccharique :

$$C^{12}H^{10}O^{14} + Br^2 + H^2O^2 = 2HBr + C^{12}H^{10}O^{16}.$$

Avec l'amalgame de sodium, on obtient un sirop jaunâtre, non réducteur, insoluble dans l'alcool; donnant, avec le sous-acétate de plomb, un précipité qui paraît être du gluconate de plomb.

Avec l'acide chlorhydrique dilué, il y a formation de matières humiques, d'acide formique et d'un acide cristallisable, $C^{10}H^6O^6$, soluble dans l'éther et fusible à 197 degrés.

Chauffé avec de l'eau de baryte saturée à chaud, dans un appareil à reflux, l'acide glycuronique donne un dérivé soluble dans l'éther et colorable en vert par le chlorure ferrique (T.).

Le *sel de potassium*, $C^{12}H^9KO^{14}$, est en aiguilles prismatiques, réfringentes, inaltérables dans un air sec, solubles dans l'eau, surtout à chaud; son pouvoir rotatoire est dextrogyre :

$$[\alpha]_D = +21°,5.$$

Chauffé avec 2 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine, 3 parties d'acétate sodique et 20 parties d'eau, il donne des aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 114-115 degrés. C'est un corps neutre, qui réduit à chaud la liqueur de Fehling.

Le *sel de sodium* cristallise en fines aiguilles.

Les *sels de zinc, de cadmium, de cuivre, de calcium* et *d'argent* paraissent incristallisables (T.).

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^{9}BaO^{14}$, est ordinairement amorphe; cependant il se dépose parfois sous forme de petits prismes incolores, lorsqu'on abandonne sa solution à l'évaporation spontanée; il est insoluble dans l'alcool. On obtient un sel basique, insoluble, avec l'acide libre et l'eau de baryte.

Anhydride glycuronique.

Équiv... $C^{12}H^{8}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{8}O^{6}$.

Il est en gros cristaux clinorhombiques, limpides, incolores, fondant à 167 degrés en se décomposant (Spiegel). Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; comme son générateur, il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_D = +19^\circ,25 \text{ à } 18^\circ.$$

Sa saveur est douce, alors que celle de la saccharine est amère. Exposé à l'air humide, surtout en présence d'un acide minéral, il brunit et tombe en déliquescence. Sa solution aqueuse, qui est stable à la température ordinaire, précipite le sous-acétate de plomb, mais non l'acétate neutre ; elle réduit les solutions alcalines de cuivre et d'argent ; elle dissout le carbonate de baryum en donnant un sel incristallisable, d'où l'acide sulfurique sépare un acide sirupeux, évidemment l'acide glycuronique.

IV. — Acide oxygluconique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{7}$.

Obtenu en 1866 par Boutroux en oxydant le glucose et l'acide gluconique au moyen d'une bactérie.

La solution aqueuse est lévogyre :

$$[\alpha]_D = -14^\circ,5.$$

pour une concentration de 2 pour 100. Lorsqu'on l'évapore au bain-marie, il reste un liquide sirupeux, insoluble dans l'alcool, qui brunit aisément, sans donner d'anhydride.

Les *sels alcalins* n'ont pas été obtenus à l'état cristallisé.

Les *sels de calcium* et *de cadmium* cristallisent aisément (B.).

V. — Acide saccharonique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{14} = C^{12}H^{4}(H^{2}O^{2})^{3}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{7} = CO^{2}H.(OH)C(CH^{3}).CH(OH).CH(OH).CO^{2}H$.

Ce corps, qui a été signalé en 1883 par Kiliani, est à la fois un acide bibasique et un alcool triatomique. Il ne paraît pas susceptible d'exister à l'état isolé, car on n'obtient que l'anhydride correspondant lorsqu'on évapore sa solution.

On chauffe vers 35 degrés 1 partie de saccharine avec 3 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,375 : il se produit une oxydation lente, accompagnée d'un dégagement de vapeurs rutilantes; lorsque ce dernier a pris fin, on évapore pour produire un nouveau dégagement, on étend d'eau et on répète l'opération, jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide sirupeux, exempt d'acide azotique ; on ajoute beaucoup d'eau et on précipite l'acide oxalique formé par une quantité calculée de chaux; on évapore, on reprend le résidu par l'éther : à l'évaporation, on obtient l'anhydride saccharonique, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau (K.).

Les saccharonates, $C^{12}H^{8}M^{2}O^{14}$, prennent naissance lorsqu'on fait bouillir l'anhydride avec les alcalis ou les bases alcalino-terreuses. Les sels alcalins sont précipités par l'acétate de plomb.

Le *sel d'ammonium*, $C^{12}H^{8}(AzH^{4})^{2}O^{14}$, est un liquide sirupeux, qui cristallise à la longue sous la cloche sulfurique.

Le *sel de sodium* s'obtient en faisant bouillir l'anhydride avec du carbonate de sodium; la solution sirupeuse se prend peu à peu en une masse cristalline blanche.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{8}Ca^{2}O^{14}$ (à 100 degrés), est gommeux.

Les *sels de cuivre* sont des masses vertes, gommeuses.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{8}Ag^{2}O^{14}$, est un précipité blanc, floconneux.

Traité par l'oxyde d'argent, l'acide saccharonique fournit de l'acide acétique et des traces d'acide glycolique. Kiliani en conclut que le groupe méthyle de la saccharine a subi une oxydation régulière et que la réaction qui donne naissance à l'acide saccharonique est la suivante :

$$C^{12}H^{10}O^{10} + 2O^{2} = C^{12}H^{8}O^{12} + H^{2}O^{2}.$$

Anhydride saccharonique.

Équiv... $C^{12}H^{8}O^{12} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{6}H^{8}O^{6} + H^{2}O$.

Syn. — *Saccharone.*

Il cristallise en grosses tables rhombiques, très brillantes, perdant dans le vide une partie de leur eau de cristallisation, et le reste à 100 degrés. La

solution aqueuse, qui dévie à gauche, ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

Réduit par le phosphore et l'acide iodhydrique, il donne successivement un acide bibasique, $C^{12}H^{8}O^{8}$, puis l'acide α-méthylglutarique, $C^{12}H^{10}O^{8}$.

Il se comporte comme un acide monobasique; mais en sa qualité de lactone, il fournit à l'ébullition avec les bases les sels de l'acide saccharonique.

Le *sel d'ammonium, saccharonammonium* de Kiliani, $C^{12}H^{7}(AzH^{4})O^{12}$, se dépose par concentration à froid d'une solution ammoniacale de saccharone sous forme de cristaux volumineux. A l'ébullition, il se transforme en saccharonate d'ammonium, qui cristallise de sa solution sirupeuse dans le vide.

Le *sel de sodium* ou *sodium-saccharone*, $C^{12}H^{7}NaO^{12}$, s'obtient en mélangeant des solutions équimoléculaires de saccharone et de carbonate de sodium. Sa solution, d'abord neutre, devient acide par concentration; elle laisse déposer des cristaux prismatiques, orthorhombiques, anhydres ou hydratés; ces derniers, qui retiennent une molécule d'eau, sont efflorescents.

III

ACIDES $C^{14}H^{12}O^{14}$.

I. — Acide hydroxanthochélidonique.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{14} = C^{14}H^{6}(H^{2}O^{2})^{3}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{7}H^{12}O^{7} = CO^{2}H.CH(OH).CH^{2}.CH(OH).CH^{2}.CH(OH).CO^{2}H$.

L'amalgame de sodium, en solution alcaline, convertit l'acide chélidonique en acide xanthochélidonique; puis, la solution se décolore peu à peu et, au bout de deux ou trois jours, elle renferme de l'acide hydroxanthochélidonique. Pour l'isoler, on acidule le produit de la réaction par l'acide acétique, on concentre fortement et on précipite par l'alcool; on reprend le sel sodique qui s'est déposé par de l'eau chaude et on le soumet à la précipitation fractionnée par le nitrate d'argent. En décomposant le sel $C^{14}H^{10}Ag^{2}O^{14}$ par l'acide sulfhydrique, on obtient finalement l'acide libre sous forme d'un sirop incolore, incristallisable.

Traité par l'acide iodhydrique, à 200-210 degrés, l'acide hydroxanthochélidonique se convertit en acide pimélique, $C^{14}H^{12}O^{8}$.

II. — Acide dioxyhydroshikimique.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^{7}H^{12}O^{7}$.

L'acide shikimique, $C^{14}H^{10}O^{10}$, trouvé par Eyjkmann dans les fruits de l'*Illicium religiosum*, est un corps incomplet qui fixe directement une molécule de

brome pour donner un dérivé, $C^{14}H^{10}Br^{2}O^{10}$, qui fond à 188 degrés en se décomposant. La solution aqueuse de cet acide dibromé perd à chaud une molécule d'acide bromhydrique pour fournir un dérivé monobromé, $C^{14}H^{9}BrO^{10}$, fusible à 215 degrés. Ce corps se conduit comme un acide lactonique, car l'eau de baryte le saponifie avec fixation d'une molécule d'eau :

$$C^{14}H^{9}BrO^{10} + 2\,H^{2}O^{2} = HBr + C^{14}H^{12}O^{14}.$$

C'est un acide dioxyhydroshikimique, fusible à 156 degrés (Eyjkmann).

IV

ACIDES $C^{20}H^{18}O^{14}$.

I. — Acide triméthylcarbinolglycuronique.

Équiv... $C^{20}H^{18}O^{14}$.
Atom... $C^{10}H^{18}O^{7}$.

On le rencontre dans l'urine des chiens qui ont absorbé du triméthylcarbinol.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{17}KO^{14}$, cristallise en aiguilles. Il est soluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool; sa solution dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée. Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il se scinde en sulfate acide de potassium, triméthylcarbinol et acide glycuronique (Thierfelder, Mering).

II. — Acide de Rave et Tollens.

Équiv... $C^{20}H^{18}O^{14}$.
Atom... $C^{10}H^{18}O^{7}$.

Le lactone correspondant, $C^{20}H^{16}O^{12}$, en atomes :

$$C^{10}H^{16}O^{6} = (CH^{2}OH)^{3}\,\overbrace{C.CH.C.CH^{2}.CO}^{O}$$
$$CH^{2}.O.CH^{2},$$

prend naissance lorsqu'on chauffe, après quinze jours, un mélange de 50 parties d'acide lévulique, 250 parties d'aldéhyde méthylique à 40 pour 100, avec 5 litres d'eau et 200 parties de baryte hydratée. En enlevant la baryte par l'acide sulfurique et en évaporant en sirop, il se dépose, après quelques jours,

de petites tables rhombiques, fusibles à 174-176 degrés, prenant naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^8O^6 + 5C^2H^2O^2 + H^2 = 2H^2O^2 + C^{20}H^{16}O^{12}.$$

Ce corps, qui n'a ni les caractères d'un acide, ni ceux d'un aldéhyde ou d'un acétone, donne avec la soude caustique, le sel d'un acide $C^{20}H^{18}O^{14}$, instable à l'état de liberté.

Il fournit un *dérivé triacétylé*,

$$3C^4H^2O^2(C^{20}H^{16}O^{12}),$$

qui cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 161 degrés (*Soc. chim.*, XI-XII, 128, 3e série).

V

ACIDES $C^{22}H^{20}O^{14}$.

ACIDE DIMÉTHYLÉTHYLCARBINOLGLYCURONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{20}O^{14}$.
Atom... $C^{11}H^{20}O^7$.

Trouvé par Thierfelder et Mering dans l'urine des chiens dont la nourriture contenait du diméthyléthylcarbinol.

Le *sel de potassium*, $C^{22}H^{19}KO^7$ (à 105 degrés), ressemble au sel potassique de l'acide précédent.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}-H^{2n}-{}^2O^{14}$.

Böttinger. — Condensation de l'acide pyruvique : acide hydruvique. *Soc. chim.*, XIX, 263.
Boutroux. — Sur l'acide oxyglycuronique. *Soc. chim.* [3], V, 97.
Dessaignes. — Sur deux acides nouveaux, dérivés de la sorbine. *Bull. Soc. chim.*, V, 41 (1863).
Eyjkmann. — Sur l'acide shikinique. *Soc. chim.* [3], VI, 702.
Fischer. — Réduction d'acides du groupe des sucres : acide glycuronique. *Soc. chim.* [3], III, 888.
Fischer et Piloty. — Sur le second acide trioxyglutarique inactif. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 777.
Haitinger et Lieben. — Recherches sur l'acide chélidonique : acide hydroxanthochélidonique. *Soc. chim.*, XLIII, 490.
Hönig. — Sur l'acide gluconique. *Jahresb. der Chem.*, 667 (1879).
Kiliani. — Saccharine et acide saccharonique. *Soc. chim.*, XL, 152.
— Saccharone et saccharine. *Ibid.*, XLI, 192.
— Acide trioxyadipique. *Ibid.*, XLVI, 67.
Kiliani et Scheibler. — Constitution du sorbinose : acide trioxyglutarique. *Soc. chim.* [3], II, 410.

Mering. — Sur le sort des hydrates de chloral et de butylchloral dans l'organisme. *Soc. chim.*, XXXVIII, 583.

Mering et Thierfelder. — Acides triméthylcarbinolglycuronique et diméthyléthylcarbinolglycuronique. *Hoppe-Seyler's Zeits. für physiol. Chem.*, IX, 514.

Meyer et Schmideberg. — Sur les produits excrétés à la suite de l'ingestion du camphre : acides camphoglycuronique et glycuronique. *Soc. chim.*, XXXV, 83, 85.

Rave et Tollens. — Lactone méthylénique de l'acide lévulique. *Soc. chim.*, XI-XII, 128 (3e sér.).

Siewert. — Acide cassonique. *Jahresb. der Chem.*, 548 (1859).

Spiegel. — Sur l'acide euxanthique et ses produits de dédoublement. *Soc. chim.*, XXXIX, 296.

Thierfelder. — Recherches sur l'acide glycuronique. *Soc. chim.*, XLIX, 317.

Will et Peters. — Oxydation du rhamnose par l'acide azotique : acide trihydroxyglutarique. *Soc. chim.* [3], IV, 520.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{14}$.

I

ACIDES $C^{10}H^{6}O^{14}$.

ACIDE OXYÉTHÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{6}O^{14} = C^{10}H^{4}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{5}H^{6}O^{7} = (CO^{2}H)^{2}.C(OH).CH^{2}.CO^{2}H$.

L'acide éthylique correspondant, $C^{10}H^{4}(C^{4}H^{6}O^{2})O^{12}$, en atomes :

$$C^{7}H^{10}O^{7} = (CO^{2}H)^{2}.C(OC^{2}H^{5}).CH^{2}.CO^{2}H,$$

a été préparé par Bischoff en faisant réagir une solution alcoolique de potasse sur l'éther chloréthylentricarbonique, $3\,C^{4}H^{4}(C^{10}H^{5}ClO^{12})$.

Le *sel de baryum* est un précipité blanc, volumineux.

II

ACIDES $C^{12}H^{8}O^{14}$.

I. — Acide citrique.

Équiv... $C^{12}H^{8}O^{14} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{6}(H^{2}O^{2})(O^{4})^{3} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{6}H^{8}O^{7} + H^{2}O = CO^{2}H.CH^{2}.C(OH)(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H + H^{2}O$.

Syn. — *Acide oxycarballylique.*

Historique. — Synthèse.

Il a été découvert par Scheele, en 1784, dans le jus de citron. Depuis cette époque, il a été étudié par un grand nombre de chimistes, notamment par Berzelius.

Il est très répandu dans la nature. On le rencontre à l'état libre, accompagné ou non d'acide malique et d'acide tartrique, dans la plupart des fruits acides : les groseilles, les framboises, les fraises, les cerises, les oranges, les cédrats, les limons, les cynorrhodons, les baies d'airelle et du sorbier des oiseaux, les pulpes de casse et de tamarins ; les fruits du *Solanum lycopersicum ;* dans la

garance, la betterave, certains champignons, les glands de chêne, le suc de la vigne, celui du *Drosera intermedia*, du *Chelidonium majus*, etc.

On le trouve aussi, mais plus rarement, à l'état de sels.

Il prend naissance, d'après Wehmer, aux dépens des solutions sucrées, ensemencées avec certaines moisissures, les *citromycètes*. En opérant convenablement, on peut transformer plus de 50 pour 100 de la matière sucrée en acide citrique, sans production d'autres produits organiques.

L'acide citrique est un acide tribasique et monoalcoolique, qui se rattache à l'acide carballylique, $C^{12}H^8O^{12}$:

$$C^{12}H^8O^{12} + H^2O^2 = H^2 + C^{12}H^6(H^2O^2)O^{12}.$$

Cette substitution, qui engendre la fonction alcoolique, est établie : d'une part, par la transformation directe, sous l'influence de la chaleur, de l'acide citrique en acide aconitique; d'autre part, par celle de l'acide aconitique en acide carballique.

L'acide carballylique lui-même se prépare en hydratant le nitrile tricarballylique :

$$C^6H^2(C^2AzH)^3 + 6H^2O^2 - 3AzH^3 = C^6H^2(C^2H^2O^4)^3 = C^{12}H^8O^{12};$$

et ce nitrile est un dérivé tricyanhydrique de la glycérine, qu'on obtient au moyen de la tribromhydrine et du cyanure de potassium. Aussi, la synthèse de l'acide citrique a-t-elle été réalisée en prenant pour point de départ un éther de la glycérine, la dichlorhydrine :

$$C^6H^6Cl^2O^2 = C^6H^2(HCl)^2(H^2O^2).$$

En oxydant cet éther-alcool par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, Glütz et Fischer l'ont transformé en un éther-acétone, $C^6H^2(HCl)^2(O^2)$, qu'on a désigné improprement sous le nom de *dichloracétone symétrique*, lequel peut être transformé, à son tour, en *acide dichloroxyisobutyrique*, $C^8H^6Cl^2O^6$, qui est en même temps un acide monobasique, un alcool monoatomique et un éther dichlorhydrique :

$$C^8H^6Cl^2O^6 = C^8H^2(H^2O^2)(HCl)^2(O^4).$$

On obtient aisément ce corps au moyen des méthodes qui permettent de passer de l'aldéhyde éthylique à l'acide lactique, c'est-à-dire en fixant les éléments de l'acide carbonique par la molécule dichlorée :

$$C^6H^6Cl^2O^2 + C^2O^4 = C^8H^6Cl^2O^6.$$

Chauffé avec le cyanure de potassium, d'après la méthode de Maxwel Simpson, l'acide dichloroxyisobutyrique donne le dérivé dicyanhydrique correspondant, nitrile du sel diammoniacal de l'acide citrique :

$$C^8H^2(H^2O^2)(HCl)^2O^4 + 2C^2AzK = 2KCl + C^8H^2(H^2O^2)(C^2AzH)^2O^4.$$

Enfin, ce nitrile saponifié par l'acide chlorhydrique aqueux, se change, d'après Grimaux et Adam, en acide citrique ordinaire :

$$C^8H^2(H^2O^2)(C^2AzH)^2O^4 + 2\,HCl + 2\,H^2O^2 = 2\,AzH^4Cl + C^{12}H^6(H^2O^2)(O^4)^3.$$

Haller et Held ont réalisé la synthèse de l'acide citrique en prenant pour point de départ le γ-cyanacéto-acétate d'éthyle :

$$C^4H^4[C^8H^5(C^2Az)O^6],$$

en atomes :

$$CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5,$$

qu'on prépare en faisant réagir le cyanure de potassium sur le monochloroacéto-acétique dissous dans l'éther pur. A 10 grammes d'éther γ, étendu de son poids d'alcool anhydre, on ajoute le double de son poids d'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique, le tout fortement refroidi, puis goutte à goutte 5 centimètres cubes d'eau; on verse le liquide dans son volume d'alcool à 90 degrés, ce qui donne lieu à un abondant dépôt de sel ammoniac; on ajoute alors deux ou trois volumes d'eau et on épuise par l'éther, qui s'empare de l'éther acétone-dicarbonique formé :

$$C^4H^4[C^8H^5(C^2Az)O^6] + C^4H^6O^2 + HCl + H^2O^2 = AzH^4Cl + 2\,C^4H^4(C^{10}H^6O^{10}).$$

On évapore en grande partie l'éther, on refroidit dans un mélange de glace et de sel marin, puis on ajoute successivement 5 à 6 grammes de cyanure de potassium finement pulvérisé, et une quantité calculée d'acide chlorhydrique, en évitant toute élévation de température. Après vingt-quatre heures, on chasse le dissolvant et on saponifie la cyanhydrine, dans un appareil à reflux, avec de l'acide chlorhydrique concentré :

$$2C^4H^4[C^{10}H^6(C^2AzH)O^{10}] + HCl + 2\,H^2O^2 = AzH^4Cl + 2\,C^4H^4(C^{12}H^8O^{14}).$$

On sépare le chlorhydrate d'ammoniaque, qui se dépose par le refroidissement, on évapore et on fait bouillir le résidu avec un excès de potasse; la liqueur renferme du citrate de potassium, dont on isole l'acide en passant par le sel de plomb, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

Dünschmann arrive directement au même résultat en traitant l'acétone-dicarbonate d'éthyle par l'acide cyanhydrique et en saponifiant la cyanhydrine à la manière ordinaire. L'acide acétone-dicarbonique de Pechmann dérive régulièrement de l'acide citrique par perte des éléments de l'acide formique, sous l'influence de l'acide sulfurique :

$$C^{12}H^8O^{14} = C^2H^2O^4 + C^{10}H^6O^{10}.$$

Cette propriété de fournir un acide acétonique, par perte d'acide formique (eau et oxyde de carbone), appartient, d'ailleurs, d'après Pechmann, à tous les α-oxyacides.

Préparation.

On sature avec de la craie le jus de citron, clarifié au préalable par une légère fermentation; il faut ajouter peu à peu le carbonate, ne pas en mettre en trop grand excès, de manière à laisser à la liqueur une légère réaction acide, afin d'éviter qu'elle ne prenne une coloration marquée. En portant le liquide filtré à l'ébullition, il se précipite du citrate de calcium, qui perd la propriété de se redissoudre par le refroidissement, après une ébullition prolongée; on lave le précipité à l'eau bouillante et on le décompose à froid par un léger excès d'acide sulfurique étendu. Après séparation du sulfate de chaux, on concentre à cristallisation, soit à air libre, ou mieux encore, par évaporation sous basse pression dans des appareils en plomb, comme pour l'acide tartrique. Le rendement est de 5 à 6 pour 100.

Tilloy conseille l'emploi du suc de groseilles à maquereau, récoltées avant leur maturité, mais le rendement n'est guère que de 1 pour 100; l'airelle rouge en renferme 1,5 pour 100 environ; 1 kilogramme de mûres, encore vertes, donne jusqu'à 26 grammes d'acide citrique.

Propriétés.

L'acide citrique est en gros cristaux orthorhombiques, retenant une molécule d'eau de cristallisation, qui s'échappe à 100 degrés; recristallisé à chaud, il est alors en cristaux anhydres. C'est un acide très soluble dans l'eau : 100 parties d'eau à 15 degrés en prennent 133 parties et il se dissout à 100 degrés dans la moitié de son poids d'eau. Poids spécifique pour 100 parties d'eau :

Acide (Schiff)	Densité a 12°	Acide (Gerlach)	Densité a 15°
4	1.1050	10	1.0392
8	1.0306	20	1.0805
12	1.0470	30	1.1244
16	1.0634	40	1.1709
24	1.0979	50	1.2204
36	1.1540	60	1.2738

D'après Bourgoin, 100 parties en poids d'éther pur, d'alcool absolu et d'alcool à 90 degrés, à la température de 15 degrés, dissolvent :

Éther... 2,26. Alcool absolu... 75,90. Alcool à 90°... 52,85.

Le poids spécifique des cristaux est de 1,542 (Schiff), 1,553 (Buignet).

D'après Buchner, l'acide citrique cristallisé ne fond pas à 100 degrés, comme on l'enseigne généralement; il commence à perdre de l'eau vers 75 degrés, puis fond entre 135 et 152 degrés, suivant la rapidité avec laquelle on opère; l'acide anhydre fond à 153 degrés. On obtient ce dernier en concentrant une solution aqueuse à l'ébullition, jusqu'à ce que le thermomètre marque 130 degrés; les cristaux anhydres se forment par le refroidissement (B.). Chauffé vers 175 degrés, il perd une molécule d'eau et se convertit en acide aconitique, $C^{12}H^{6}O^{12}$.

A la distillation sèche, ou chauffé pendant plusieurs heures à 160 degrés avec 10 parties d'eau, il fournit du gaz carbonique, de l'acétone, des acides itaconique et citraconique : il se produit d'abord de l'acide aconitique, qui perd une molécule d'eau pour fournir les anhydrides citraconique et itaconique, $C^{12}H^{4}O^{10}$ (Anschütz) :

$$C^{12}H^{8}O^{14} = 2H^{2}O^{2} + C^{12}H^{4}O^{10}.$$

La décomposition est plus rapide en présence d'un peu d'acide sulfurique (Markownikow et Purgold). Chauffé à 170 degrés avec son poids d'eau et un vingtième d'acide sulfurique concentré, il donne de l'acide aconitique et de l'acide itaconique (Pawolleck). Il fournit surtout le premier lorsqu'on le fait bouillir pendant plusieurs jours avec de l'acide chlorhydrique; mais la réaction est plus complète lorsqu'on le chauffe en vase clos, à 140-150 degrés, avec trois ou quatre fois son volume d'acide chlorhydrique concentré; vers 200 degrés, il se dégage de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, et on observe la formation d'acide diconique, $C^{18}H^{10}O^{12}$ (Hergt). Bouilli avec de l'acide bromhydrique concentré, il se convertit en acide aconitique (Mercadante), tandis qu'avec l'acide iodhydrique, on observe un dégagement de gaz carbonique, avec production d'acides aconitique et citraconique (Kæmmerer, Mercadante).

Lorsqu'on chauffe au bain-marie 1 partie d'acide citrique sec avec 2 parties d'acide sulfurique concentré, et qu'on laisse refroidir la masse, dès que l'oxyde de carbone qui se dégage contient de notables quantités d'acide carbonique, il se dépose des aiguilles incolores d'acide acétone-dicarbonique, $C^{10}H^{6}O^{10}$:

$$C^{12}H^{8}O^{14} = C^{2}O^{2} + H^{2}O^{2} + C^{10}H^{6}O^{10}.$$

En continuant à chauffer, il se dégage de l'acétone et un mélange gazeux, formé de cinq volumes de gaz carbonique et de trois volumes d'oxyde de carbone.

L'acide nitrique concentré attaque vivement l'acide citrique en donnant naissance à de l'acide oxalique. Avec le mélange nitro-sulfurique, on obtient de l'acide nitrocitrique.

Avec l'acide phosphorique sirupeux, il se dégage un volume d'oxyde de carbone et deux volumes de gaz carbonique.

Le permanganate, en solution neutre, donne de l'acide oxalique, avec d'autres produits, mais pas d'acétone, tandis que ce dernier corps prend naissance dans un milieu acide (Fleischer). Le mélange de peroxyde de manganèse

et d'acide sulfurique fournit également de l'acétone, avec dégagement de gaz carbonique (Péan).

Lorsqu'on fait passer au soleil un courant de chlore dans une solution aqueuse d'acide citrique, on obtient de l'acétone perchloré, $C^6Cl^6O^2$; même réaction avec les citrates alcalins, avec accompagnement de gaz carbonique et de chloroforme (Cloëz).

Le brome seul est sans action, même au soleil (Cloëz); mais en présence des alcalis, il se produit de l'acétone pentabromé, $C^6HBr^5O^2$, ou bromoxoforme de Cahours.

Le perchlorure de phosphore engendre un chlorure qui a pour formule $C^{12}H^8Cl^6O^4$.

Sous l'influence de la potasse fondante, l'acide citrique se dédouble en acides acétique et oxalique (Gay-Lussac). Chauffé avec de la chaux sodée, il fournit de l'acétone. A la distillation sèche, un mélange de citrate de sodium, de chaux vive et de limaille de fer laisse passer un liquide huileux complexe; les portions qui distillent vers 200 degrés présentent les réactions caractéristiques des homologues du furfurane : le bois de sapin, humecté d'acide chlorhydrique concentré, est coloré en vert par leurs vapeurs. L'un d'eux, qui répond à la formule $C^{26}H^{16}O^2$, paraît être du triallylfurfurane (Bischoff et Hausdörfer) :

$$C^{26}H^{16}O^2 = C^8H(C^6H^5)^3O^2.$$

Ces réactions sont analogues à celles qui ont été signalées par Fischer et Laycock dans la distillation du sucre.

La molécule citrique est facilement attaquée par les ferments. Au contact de la viande altérée et de l'eau, le citrate de soude dégage de l'acide carbonique et de l'acide butyrique (Phipson); avec le fromage putréfié, How a vu que le citrate de chaux donne du gaz carbonique, de l'hydrogène et de l'acide acétique; avec la levure de bière, le même sel a donné un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène, de l'acide acétique et de l'acide butyrique (Personne). Lorsqu'on ensemence sa solution aqueuse avec de l'eau de foin non bouillie, il se développe sous l'influence des schizomycètes une fermentation lente qui dure douze à quinze jours : 110 grammes d'acide citrique, additionnés de carbonate de calcium, fournissent 4gr,72 d'alcool éthylique, 55gr,4 d'acide acétique et 0gr,41 d'acide succinique (Fitz).

L'acide citrique est sans action sur la lumière polarisée, ce qui le distingue de l'acide tartrique.

Sa solution, qui réduit le chlorure d'or, ne précipite pas par le chlorure de calcium, lequel précipite les citrates : le sel calcique est insoluble dans les alcalis, mais soluble dans le chlorure d'ammonium; elle ne précipite pas par l'eau de chaux à froid, mais seulement à l'ébullition. Elle donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque; avec les sels d'argent, un précipité floconneux qui se dissout sans brunir dans l'eau bouillante.

Kämmerer et Sarandinaki ont observé que l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique change le citrate d'éthyle en composés incristallisables, qui se colorent à l'air en bleu ou en vert. La même réaction se produit lorsqu'on chauffe en vase

clos pendant six heures, vers 120 degrés, l'acide citrique avec un excès d'ammoniaque aqueuse : la solution jaune se colore en bleu à l'air, au bout de quelques heures; elle passe ensuite au vert, puis au vert sale. L'air agit comme oxydant, et aussi en entraînant l'excès d'ammoniaque, car la coloration n'est bien nette que lorsque la liqueur est sensiblement neutre. Il n'est pas avantageux de hâter le départ de l'ammoniaque par un chauffage au bain-marie, les colorations étant moins pures et plus fugaces; l'acide acétique étendu fait virer le liquide bleu au rouge violet, et, par la neutralisation, la coloration primitive reparaît.

Cette réaction est assez sensible pour faire reconnaître 10 milligrammes d'acide citrique, même en présence des acides oxalique, tartrique et malique; elle est préférable à celle de Kämmerer, qui repose sur la faible solubilité et sur la forme caractéristique du citrate tribarytique (Sabanin et Laskowski).

Lorsqu'on additionne une solution citrique de molybdate d'ammonium, puis de deux ou trois gouttes d'une solution d'eau oxygénée pure et diluée, il se produit une coloration jaune intense, qui ne se modifie pas à une douce chaleur, tandis que des traces d'acide tartrique, dans les mêmes conditions, développent une coloration bleue (bleu de molybdène). La présence de $0^{gr},002$ de ce dernier donne un bleu manifeste, qui devient bleu foncé par le repos; pour des quantités supérieures, la coloration se produit dès qu'on plonge le tube dans l'eau chaude. Cette réaction, qui permet de déceler la présence de l'acide tartrique dans l'acide citrique, est plus sensible que l'essai au bichromate ou à l'acide sulufrique (Crismer).

La faible solubilité du sel barytique permet de doser l'acide citrique : on précipite la solution qui le renferme par l'acétate de baryum, et on ajoute deux volumes d'alcool à 95 degrés. Après vingt-quatre heures, le précipité est lavé à l'alcool et dosé à l'état de sulfate de baryum. On dose de la même manière les citrates métalliques, après les avoir ramenés à l'état de citrates alcalins, l'excès de base étant neutralisé par l'acide acétique (Creuse).

D'après Louguinine, 1 gramme d'acide citrique hydraté dégage dans sa combustion $2250^{Cal},4$, soit pour la molécule citrique :

$$2250,4 \times 210 = 472\,584 \text{ calories.}$$

L'acide citrique anhydre dégage $2477^{Cal},9$, et pour une molécule, en grammes :

$$2477,9 \times 192 = 475\,757 \text{ calories.}$$

Stohmann a trouvé pour la chaleur de combustion de l'acide citrique à volume constant 475 700 calories, chiffre qui se confond sensiblement avec le précédent.

L'acide aconitique, qui diffère de l'acide citrique par une molécule d'eau, a pour chaleur de combustion 481 319 calories; ainsi la transformation qui a lieu avec élimination d'une molécule d'eau s'effectue avec une absorption de chaleur égale à 5562 calories (L.).

L'acide carballylique dégageant par combustion 517123 calories, le remplacement d'une molécule d'eau par une molécule d'hydrogène, lors de la transformation de l'acide citrique en acide tricarballylique, amène une augmentation de chaleur de combustion égale à 41 366 calories (L.).

L'acide citrique est employé dans la teinture et dans la fabrication des indiennes; on s'en sert pour isoler le rouge de carthame et pour aviver les nuances de cette matière colorante; pour préparer une dissolution d'étain donnant de plus beaux écarlates avec la cochenille, surtout sur la soie et le maroquin; les indienneurs en font usage comme rongeant et pour faire des réserves. Les relieurs l'emploient pour préparer une solution de fer qui donne à la peau un aspect marbré.

Il est employé en chimie analytique pour l'essai des phosphates. Enfin, on l'emploie en médecine, soit à l'état libre pour confectionner des limonades et des sirops, soit à l'état de sels, notamment magnésiens, composés purgatifs qui n'ont pas la saveur amère des sels de magnésie solubles.

Le jus de citron remplace parfois l'acide citrique dans ses divers emplois, particulièrement en médecine et dans l'économie domestique.

CITRATES.

L'acide citrique est un acide tribasique énergique : il s'unit à un, deux, trois équivalents de base et, dans chaque cas, la quantité de chaleur dégagée est sensiblement la même.

Voici quelques données thermiques qui ont été déterminées par Massol :

I. — L'acide citrique anhydre a pour chaleur de dissolution $3^{Cal},82$ (*mp* dans 6 litres d'eau).

II. Citrates de potasse. — 1° *Chaleur de neutralisation :*

$C^{12}H^{8}O^{14}$ ($pm = 6^{lit}$) + KHO^{2} ($pm = 2^{lit}$).......... $+12^{Cal},70$;
— — + $2\,KHO^{2}$ — .... $+25^{Cal},40$;
— — + $3\,KHO^{2}$ — .... $+38^{Cal},67$.

Ce qui donne :

$+12^{Cal},7$; $+12^{Cal},7$; $+13^{Cal},27$,

pour chacune des neutralisations successives.

2° *Chaleur de dissolution des sels anhydres :*

Les citrates anhydres s'obtiennent difficilement à l'état anhydre : chauffés au bain d'huile, dans un courant d'hydrogène, ils ne perdent que lentement leur dernière molécule d'eau, et, si la température est trop élevée, il se dégage de l'eau de constitution, par suite de la formation d'un anhydride interne :

$C^{12}H^{7}KO^{14}$ sol. (*pm* dans 8^{lit} d'eau)................ $-7^{Cal},97$.
$C^{12}H^{6}K^{2}O^{14}$ — (*pm* dans 10^{lit} d'eau)................ $-6^{Cal},70$.
$C^{12}H^{5}K^{3}O^{14}$ — (*pm* dans 12^{lit} d'eau)................ $+2^{Cal},83$.

III. Citrates de soude. — 1° *Chaleur de neutralisation :*

$C^{12}H^8O^{14}$ (*pm* = 6^lit^)	+ $NaHO^2$ (*pm* = 2^lit^)		....	+ 12^Cal^,65;
—	—	+ 2 $NaHO^2$	—	+ 25^Cal^,52;
—	—	+ 3 $NaHO^2$	—	+ 38^Cal^,40.

On a donc :

+ 12^Cal^,65; + 12^Cal^,87; + 12^Cal^,88,

pour chacune des neutralisations successives.

2° *Chaleur de dissolution des sels anhydrides :*

$C^{12}H^7NaO^{14}$ sol. (*pm* dans 8^lit^)....................	— 6^Cal^,35;
$C^{12}H^6Na^2O^{14}$ — (*pm* dans 10^lit^)....................	— 1^Cal^,22;
$C^{12}H^5Na^3O^{14}$ — (*pm* dans 12^lit^)....................	+ 5^Cal^,27.

A l'état solide, la chaleur de formation des citrates de potassium et de sodium est supérieure à celle des carballylates correspondants, augmentation analogue à celle qu'on observe entre les acides malonique et tartronique, ou encore l'acide succinique et les acides malique et tartrique, ce qui est sans doute dû à la fonction alcoolique.

On rencontre parfois des citrates dans les végétaux : le citrate de chaux, dans les oignons, les feuilles de pastel, les pommes de terre, le tabac, le suc du *Lactuca sativa ;* les citrates de chaux et de magnésie, dans les feuilles et les tiges de la gaude; le citrate de potasse, dans les topinambours et les pommes de terre.

Les citrates alcalins, même acides, sont solubles dans l'eau ; il en est de même de la plupart des citrates doubles. Plusieurs autres, comme ceux de manganèse, de zinc, de fer, de cobalt, de nickel, s'y dissolvent également. Les sels neutres à base de chaux, de strontium et surtout de baryum sont fort peu solubles. Les autres sont insolubles, mais ils se dissolvent ordinairement dans un excès d'acide. Les citrates solubles empêchent la précipitation, par les alcalis, des dissolutions d'alumine, de fer et de manganèse.

Le *sel monoammoniacal*, $C^{12}H^7(AzH^4)O^{14}$, prend naissance lorsque à une solution de carbonate d'ammonium, neutralisée par l'acide citrique, on ajoute ce dernier en quantité double de celle qui a déjà servi.

A l'évaporation spontanée, il se dépose en petits prismes tricliniques anhydres (Heusser).

Le *sel diammoniacal*, $C^{12}H^6(AzH^4)^2O^{14}$, cristallise par concentration d'un soluté d'acide citrique saturé d'ammoniaque. Il est en prismes rhombiques (Heldt), ordinairement enchevêtrés, anhydres, hygroscopiques. L'alcool bouillant le dissout et l'abandonne par le refroidissement sous forme d'un liquide huileux. D'après Heusser, les cristaux sont le plus souvent humides, mais n'ont ucune action sur la lumière polarisée; s'ils se déposent lentement, à très basse température, ils appartiennent au système monoclinique, tout en

ayant la même composition que les cristaux rhombiques. Le poids spécifique varie de 1,468 à 1,486 (Clarke).

Le *sel neutre* s'obtient difficilement à l'état cristallin; d'après Sestini, il a pour formule :

$$C^{12}H^5(AzH^4)^3O^{14} + H^2O^2.$$

Une solution d'acide citrique, neutralisée par l'ammoniaque, perd de l'alcali volatil à l'évaporation et donne par concentration le sel biammoniacal.

En évaporant spontanément une solution de carbonate d'ammonium neutralisée par l'acide citrique et en ajoutant encore autant d'acide citrique, il se dépose un nouveau sel qui répond, d'après Heusser, à la formule suivante :

$$C^{12}H^7(AzH^4)O^{14} + C^{12}H^6(AzH^4)^2O^{14}.$$

Le *citrate monopotassique*, $C^{12}H^7KO^{14} + 2H^2O^2$, se produit par l'évaporation spontanée à 40 degrés du sel neutre, auquel on ajoute autant d'acide citrique qu'il en contient déjà.

Il est en gros cristaux prismatiques, enchevêtrés, confus, à saveur acide. Il fond vers 100 degrés dans son eau de cristallisation, qu'il perd entièrement en se transformant en un liquide gommeux, qui cristallise par le refroidissement; il se conserve à l'air sans altération. Il est très soluble dans l'eau et se dissout légèrement dans l'alcool bouillant (Heldt).

Le *sel anhydre*, $C^{12}H^7KO^{14}$, est cristallin, soluble dans la moitié de son poids d'eau bouillante, et dans un peu plus de deux fois son poids d'eau froide (Salzer).

Le *citrate dipotassique*, $C^{12}H^6K^2O^{14}$, s'obtient en neutralisant une quantité déterminée d'acide citrique par le carbonate de potassium et ajoutant au liquide la moitié de l'acide qu'il contient déjà. A l'évaporation spontanée, il reste une croûte amorphe, d'une saveur acidule agréable, insoluble dans l'alcool absolu. Heusser a obtenu le même sel en prismes monocliniques; c'est alors une masse cristalline, radiée, également anhydre (Salzer).

Le *sel tripotassique*, $C^{12}H^5K^3O^{14} + H^2O^2$, se dépose d'une dissolution de carbonate de potasse, saturée d'acide citrique, en cristaux aciculaires, transparents, groupés en étoiles, à saveur alcaline, très déliquescents et insolubles dans l'alcool absolu. Il perd son eau de cristallisation vers 200 degrés. Il se dissout à 15 degrés dans les trois quarts de son poids d'eau (S.).

Le *citrate de potassium et d'ammonium*, $C^{12}H^5K^3O^{14}.C^{12}H(AzH^4)^2O^{14}$, s'obtient en saturant par de l'ammoniaque le citrate dipotassique. A l'évaporation spontanée, il reste des prismes transparents, qui se liquéfient promptement à l'air.

Citrates de sodium. — Il en existe trois :

1° Le *sel monosodique*, $C^{12}H^7NaO^{14} + H^2O^2$, qu'on prépare comme le sel potassique correspondant. Lorsqu'on abandonne dans un endroit chaud sa solution assez concentrée pour être presque sirupeuse, elle se prend en une masse de cristaux aciculaires et cristallise jusqu'à la dernière goutte (Heldt).

Il peut aussi cristalliser sous forme d'une poudre microscopique, anhydre (S.).

2° Le *citrate disodique*, $C^{12}H^{6}Na^{2}O^{14} + H^{2}O^{2}$, décrit par Heldt, n'a pu être reproduit par Salzer : en évaporant un mélange d'acide citrique et de carbonate sodique en quantités calculées, on n'obtient qu'un mélange de citrates mono, di et tribasiques.

3° Le *citrate trisodique*, $C^{12}H^{5}Na^{3}O^{14} + n\,Aq$, cristallise suivant les conditions de l'expérience, tantôt avec six équivalents, tantôt avec onze équivalents d'eau (Heldt, Heusser, Schabus, Salzer). Il est en prismes rhombiques très solubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool. Lorsqu'on le fait cristalliser vers 60 degrés, il se dépose sous forme de prismes monocliniques, avec deux molécules d'eau (Heusser); sa densité à 23 degrés est de 1,857 (Clarke).

Le *citrate de sodium et d'ammonium* est en croûtes confusément cristallines.

Le *citrate de sodium et de potassium*, $C^{12}H^{5}Na^{3}O^{14}.C^{12}H^{5}K^{3}O^{14} + 6H^{2}O^{2}$, s'obtient en dissolvant des quantités équimoléculaires des deux sels trimétalliques. En concentrant la liqueur, il se forme au bout de quelques jours des cristaux aiguillés, groupés en étoiles, d'un éclat soyeux, inaltérables à l'air.

Le *nitrate de lithine neutre* se réduit par la dessiccation en une masse compacte, transparente, incristallisable, hygroscopique. Les sels acides n'ont pas été amenés à cristallisation.

Le *citrate monobarytique*, préparé en évaporant spontanément une solution trimétallique dans de l'acide citrique, jusqu'à consistance de sirop, est sous forme d'une masse gommeuse, parsemée de points cristallins.

Le *citrate bimétallique* n'a pas été isolé. On connaît sa combinaison avec le sel neutre :

$$C^{12}H^{5}Ba^{3}O^{14}.C^{12}H^{6}Ba^{2}O^{14} + 7\,Aq.$$

On met le sel neutre en digestion avec une quantité d'acide citrique insuffisante pour le dissoudre complètement. A l'évaporation, il reste une poudre cristalline, qu'on purifie par des lavages à l'alcool.

Berzelius prépare le même sel en ajoutant du citrate neutre à un mélange bouillant de chlorure de baryum et d'acide citrique, tant que le précipité se redissout. Chauffé vers 160 degrés, il perd 7,75 pour 100 de son poids.

Le *sel neutre*, $C^{12}H^{5}Ba^{3}O^{14} + 7\,Aq$, s'obtient en ajoutant goutte à goutte une dissolution de citrate de sodium dans un soluté de chlorure de baryum; le précipité formé tout d'abord se redissout, puis le liquide se prend en une masse gélatineuse, qui ne devient pas cristalline à l'ébullition et qui est plus soluble à froid qu'à chaud. Avec des dissolutions très étendues, il se précipite un sel à cinq équivalents d'eau.

En chauffant pendant plusieurs heures, au bain-marie, avec de l'acétate de baryte, il se forme un sel moins hydraté :

$$2C^{12}H^{5}Ba^{3}O^{14} + 7\,Aq,$$

dont la forme cristalline sous le microscope est caractéristique (Kämmerer).

Le *sel acide de strontium*, $C^{12}H^6Sr^2O^{14} + H^2O^2$, s'obtient en dissolvant en partie le sel neutre dans l'acide citrique. A l'évaporation, la liqueur filtrée abandonne des croûtes nacrées, à peine solubles dans l'eau.

Le *sel neutre*, $C^{12}H^5Sr^3O^{14} + 5Aq$, se forme immédiatement lorsqu'on ajoute de l'acétate de strontium dans un citrate alcalin ou même dans une solution citrique. C'est un précipité blanc, volumineux, que l'acide acétique ne dissout que partiellement, et qui est très soluble dans les acides minéraux dilués. L'ammoniaque ne le précipite pas de cette dissolution, mais le sel dissous se précipite à nouveau par l'ébullition de la liqueur. Il perd son eau de cristallisation, soit 12,2 pour 100 de son poids, à la température de 210 degrés.

Le *citrate neutre de calcium*, $C^{12}H^5Ca^3O^{14} + 2H^2O^2$, prend naissance lorsqu'on ajoute, goutte à goutte, une solution de chlorure de calcium dans du citrate de soude; il se forme d'abord un précipité qui se redissout : à un certain moment, le liquide s'épaissit brusquement par l'agitation et se prend en une bouillie blanche que la chaleur rend cristalline. En portant à l'ébullition la liqueur incomplètement saturée, tout le sel calcique dissous se précipite.

Ce sel est d'ailleurs beaucoup moins soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide : avec des solutions assez concentrées d'eau de chaux et d'acide citrique, le mélange reste limpide à froid, tandis que l'ébullition détermine la formation d'un précipité cristallin, qui se redissout à nouveau, en partie, par le refroidissement.

L'acide acétique et les acides minéraux le dissolvent aisément et l'ammoniaque ne trouble pas le soluté, mais le sel se précipite à l'ébullition.

Le *citrate bicalcique*, $C^{12}H^6Ca^2O^{14} + H^2O^2$, s'obtient avec le précédent, qu'on dissout à chaud dans l'acide citrique. A l'évaporation, il se dépose des feuillets brillants, qui se décomposent en partie par des lavages. Il renferme 7,3 pour 100 d'eau de cristallisation, qui s'échappe à 150 degrés.

Le *citrate neutre de magnésium*, $C^{12}H^5Mg^3O^{14} + 7H^2O^2$, est obtenu en dissolvant le carbonate de magnésie dans l'acide citrique; par concentration, le tout se prend en une bouillie volumineuse. L'alcool précipite la solution aqueuse. Il perd son eau à 210 degrés.

Une dissolution de sulfate de magnésie n'est pas précipitée par le citrate de soude, quelle que soit la concentration.

Lorsqu'on ajoute à la solution neutre une quantité d'acide citrique égale à celle qu'il renferme déjà, il se produit peu à peu un magma gommeux, que la chaleur ne rend pas cristallin.

En faisant digérer le carbonate de magnésie avec du citrate bisodique, et en abandonnant le tout dans un endroit chaud, il se sépare bientôt de petits groupes de cristaux renfermant à la fin de la soude et de la magnésie.

D'après Kämmerer, il existe un grand nombre de citrates magnésiens hydratés.

Landrin a préparé un sel double ayant pour formule :

$$C^{12}H^5Mg(AzH^4)^2O^{14} + H^2O^2.$$

Le *citrate d'alumine* est insoluble dans l'eau; en présence d'un excès d'acide, il se fait des combinaisons gommeuses, très solubles.

Le *citrate de glucine* est gommeux, soluble dans l'eau.

L'*acide boro-citrique* se prépare avec deux molécules d'acide citrique et une molécule d'acide borique, en solution. A l'évaporation, il reste une masse striée, déliquescente, inactive, brunissant le papier de curcuma et donnant un précipité avec l'eau de chaux. Avec les citrates alcalins et l'acide borique, on obtient plusieurs sels qui ont été signalés par Scheibe.

Le *citrate acide de zinc* n'a pas été isolé. Lorsqu'on ajoute un peu d'acide citrique à une solution de sel neutre, il se dépose par la concentration, à une douce chaleur, des croûtes cristallines, transparentes, qui répondent à la formule

$$C^{12}H^5Zn^3O^{14}.C^{12}H^6Zn^2O^{14} + H^2O^2.$$

Le *sel neutre*, $C^{12}H^5Zn^3O^{14} + H^2O^2$, s'obtient en saturant une solution citrique, soit au moyen du zinc, soit au moyen du carbonate de zinc. A l'ébullition, il se dépose une poudre grenue, cristalline, peu soluble dans l'eau.

Le citrate acide dissout le carbonate de zinc et, à l'évaporation spontanée, on obtient des paillettes cristallines, inaltérables à l'air, constituant un *sel double de soude et de zinc.*

Le *sel de cadmium*, $C^{12}H^5Cd^3O^{14}$, préparé à froid, est amorphe. Il se convertit bientôt en une poudre cristalline qui retient cinq molécules d'eau. Il est peu soluble dans l'eau. Il fond sous l'eau à l'ébullition et finit par cristalliser.

Le *citrate de nickel*, $C^{12}H^5Ni^3O^{14} + 7H^2O^2$, se prépare avec l'oxyde de nickel et une solution nitrique. Le liquide vert, à saveur sucrée, se prend peu à peu, par concentration, en une bouillie verte. Évaporée à une douce chaleur, elle laisse un vernis vert olive, dont la solution aqueuse est précipitée par l'alcool. Il perd son eau de cristallisation à 200 degrés.

Le *citrate de cobalt*, $C^{12}H^5Co^3O^{14} + 7H^2O^2$, se forme lorsqu'on dissout à chaud le carbonate de cobalt dans l'acide citrique. Par concentration, le soluté se prend en une bouillie verte, qui se dessèche en un vernis violet, fort soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il devient anhydre à 220 degrés. Traité par l'ammoniaque, d'après Landrin, il fournit un sel double qui a pour formule :

$$C^{12}H^5Co(AzH^4)^2O^{14} + 2H^2O^2.$$

Le *citrate acide* est sous forme d'un vernis incristallisable.

Le citrate bisodique dissout l'oxyde de cobalt pour former une liqueur d'un rouge foncé, qui se dessèche en une masse gommeuse, incristallisable.

Le *citrate de cuivre basique*, $C^{12}H^4Cu^4O^{14} + 5Aq$, s'obtient en faisant bouillir une solution citrique avec de l'acétate de cuivre. C'est une poudre verte qui perd deux molécules d'eau à 100 degrés, et le reste à 150 degrés en prenant une coloration bleue.

Une solution d'acétate de cuivre n'est pas précipitée par le citrate sodique, même à l'ébullition.

Le sel basique se dissout dans l'ammoniaque caustique en formant une

liqueur bleue, qui se trouble par l'alcool et laisse déposer, au bout de quelque temps, des gouttelettes huileuses d'un bleu foncé, ne devenant pas cristallines.

Il existe plusieurs citrates de fer :

Le *citrate ferreux*, $C^{12}H^{6}Fe^{2}O^{14}+H^{2}O^{2}$, est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau, l'acide citrique et l'acide acétique. On l'obtient en dissolvant à chaud du fer dans l'acide citrique (Méhu).

Le *sel ferrique*, obtenu avec l'hydrate ferrique récemment préparé et une solution citrique, est sous forme d'un liquide brun rougeâtre, d'une saveur douceâtre, précipitable par l'alcool. A l'évaporation, il reste un sel amorphe, brun, brillant, très soluble, employé en médecine.

Le *citrate ferrique ammoniacal*, $C^{12}H^{5}(Fe^{2}O^{3}AzH^{4})+H^{2}O^{2}$, se prépare en arrosant avec de l'ammoniaque le citrate de protoxyde. La dissolution s'effectue immédiatement avec dégagement de chaleur; d'abord verdâtre, elle jaunit rapidement, surtout si on l'étale en couches minces snr des assiettes. Par la dessiccation, elle donne de belles paillettes, solubles, hygroscopiques (Méhu).

Le citrate bisodique dissout également l'hydrate ferrique.

Le *citrate de manganèse*, $C^{12}H^{6}Mn^{2}O^{14}+H^{2}O^{2}$, se prépare en faisant digérer du carbonate de manganèse avec de l'acide citrique.

Poudre blanche, cristalline, à peine soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide acétique, très soluble dans l'acide chlorhydrique. L'eau de cristallisation n'est chassée qu'à 220 degrés.

Le citrate bisodique dissout également le carbonate de manganèse en produisant un soluté brun, qui se dessèche en une masse gommeuse, incristallisable.

Le *citrate d'urane neutre* est une poudre jaune, insoluble dans l'eau.

Le *citrate de vanadium* est sous forme d'une dissolution bleue, qui se dessèche en un corps bleu foncé, presque noir, non cristallin; il se dissout lentement dans l'eau froide en reproduisant la solution bleue. L'ammoniaque caustique le dissout en jaune foncé, coloration qui disparaît complètement, par suite de la suroxydation du métal au contact de l'air.

Le *citrate de tellure* s'obtient en saturant l'acide citrique par l'acide tellureux et en soumettant le tout à l'évaporation spontanée. Il est en gros prismes transparents, incolores, solubles dans l'eau.

Le *citrate de samarium*, $C^{12}H^{5}Sm^{3}O^{14}+6H^{2}O^{2}$, préparé avec l'acétate de samarium, est un précipité blanc, amorphe, qui perd cinq molécules d'eau à 100 degrés. Il se dissout dans l'ammoniaque pour donner une solution qui ne se trouble pas à chaud (Clève).

Le *citrate d'antimoine et de potasse*, $C^{12}H^{5}Sb^{3}O^{14}+C^{12}H^{5}K^{3}O^{14}+3Aq$, peut se préparer comme l'émétique.

Thaulow conseille de partager en deux moitiés une solution d'acide citrique, de saturer la première par la potasse et d'ajouter la seconde. En faisant bouillir la liqueur avec de l'oxyde d'antimoine, il se dépose, après filtration, des prismes blancs, très durs, groupés sous forme de houppes. Chauffé à 190 degrés, il perd cinq équivalents d'eau, soit 6,69 pour 100.

Lorsqu'on additionne sa solution de nitrate d'argent, il se fait un précipité dans lequel le potassium est remplacé par l'argent.

Le *citrate neutre de bismuth*, $C^{12}H^5Bi^3O^{14}$, a été préparé par Cavazzi en faisant bouillir le nitrate de bismuth pulvérisé avec une dissolution citrique. Le précipité se redissout d'abord, et. par une ébullition prolongée, le sel se dépose en grains blancs, qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec une dissolution étendue d'acide citrique, et qu'on lave finalement à l'eau froide.

Il se forme un *citrate basique de bismuth*, lorsqu'on fait bouillir le sel précédent avec de l'ammoniaque.

Le *citrate diplombique*, $C^{12}H^6Pb^2O^{14} + H^2O^2$, se prépare en faisant digérer le sel neutre avec de l'acide citrique en excès; ou encore, lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution d'acétate de plomb à une solution bouillante et diluée d'acide citrique, tant que le précipité formé d'abord se redissout. A l'évaporation, il reste de petits prismes transparents, fort solubles dans l'eau. L'ammoniaque le dissout pour abandonner, au bout de quelque temps, des cristaux de citrate triplombique.

Le *sel neutre*, $C^{12}H^5Pb^3O^{14}$ (à 120 degrés), se forme lorsqu'on précipite le citrate trisodique par l'acétate de plomb. Le précipité, formé d'abord, se redissout et finit par devenir persistant; mais il retient toujours de la soude, qu'on ne peut enlever par des lavages, car il se convertit alors en sous-sel. Il est préférable de mélanger des solutés alcooliques d'acide citrique et d'acétate de plomb, et de laver à l'alcool.

Lorsqu'on ajouté un excès de sel plombique dans une solution citrique, il se produit un sel triplombique, peu soluble dans l'ammoniaque, très soluble dans le citrate d'ammoniaque. En ajoutant, au contraire, un excès d'acide citrique dans l'acétate, on détermine la formation du même précipité, mais ce dernier est alors facilement soluble daus l'ammoniaque, par suite de la présence d'un citrate ammoniacal. Avec une solution concentrée d'acide citrique, il se forme une poudre pesante, cristalline, ayant pour formule :

$$C^{12}H^5Pb^3O^{14} + C^{12}H^6Pb^2O^{14}.$$

Enfin, d'après Berzelius, le citrate neutre, digéré avec de l'ammoniaque caustique, peut engendrer un sous-sel :

$$C^{12}H^5Pb^3O^{14} + PbO + Aq,$$

qui se présente sous forme d'une poudre blanche et pesante.

Par digestion avec un excès de sous-acétate de plomb, on obtient une poudre blanche, non cristalline, ayant pour composition :

$$C^{12}H^5Pb^3O^{14} + 3PbO + Aq.$$

Enfin, d'après Heldt, on obtient un autre sel :

$$C^{12}H^5Pb^3O^{14}.2PbO + 3Aq,$$

lorsqu'on fait digérer pendant deux jours le sel triplombique avec de l'ammoniaque. C'est une poudre blanche, insoluble, volumineuse.

Le *citrate mercureux* est un précipité blanc, qu'on obtient en ajoutant une solution argentique dans une solution très étendue de citrate tricalcique.

Le *sel mercurique* prend naissance lorsqu'on sature à chaud une solution citrique par de l'oxyde mercurique, récemment précipité. La liqueur dépose par le refroidissement une poudre blanche, décomposable par l'eau.

Le *citrate acide d'argent* a pour formule $C^{12}H^6Ag^2O^{14}$ (Ronnepahrt).

Le *sel neutre*, $C^{12}H^5Ag^3O^{14}$, est un précipité blanc, pulvérulent (Liebig). Bouilli avec de l'ammoniaque en léger excès, il est réduit avec dépôt d'argent métallique. A l'état sec, il absorbe quatre à cinq molécules d'ammoniaque, en dégageant assez de chaleur pour amener une dissociation partielle. Le même sel exige six molécules d'ammoniaque en solution aqueuse, et le soluté, qui n'a pas d'odeur ammoniacale, laisse déposer un liquide épais par une affusion d'alcool. Lavé à l'alcool, ce dépôt a pour formule :

$$C^{12}H^5Ag^3O^{14} + 6\,AzH^3 \qquad \text{(Reychler).}$$

Le *citrate d'argent et de calcium*, $C^{12}H^5Ag^2CaO^{14}$, est un précipité blanc, qu'on obtient en ajoutant à une solution argentique une solution très étendue de citrate tricalcique (Chodnew).

Acide nitrocitrique.

Équiv... $C^{12}H^7AzO^{18} = C^{12}H^7(AzO^4)O^{14}$.
Atom... $C^6H^7AzO^9 = C^6H^7(AzO^2)O^7$.

On introduit par fractions de l'acide citrique anhydre dans un mélange formé de 1 partie d'acide azotique fumant et 2 parties d'acide sulfurique pur à 66 degrés; la dissolution s'opère avec une légère élévation de température. Lorsque la liqueur est concentrée, l'acide nitrocitrique cristallise partiellement après quelques jours de contact. On verse le mélange dans l'eau, en évitant avec soin toute élévation de température, car, si la liqueur s'échauffe, il se dégage du bioxyde d'azote; on sature avec du carbonate de baryum, on sépare le précipité barytique et on neutralise avec du carbonate de potasse ou de soude, puis on précipite par le sous-acétate de plomb; le précipité, bien lavé, est délayé dans de l'eau et décomposé par un courant de gaz sulfhydrique; on filtre et on évapore à basse température.

On peut aussi saturer par la baryte la liqueur séparée de l'acide sulfurique et laver le précipité, qu'on décompose par une quantité calculée d'acide sulfurique.

L'acide nitrocitrique est un corps cristallin, soluble en toutes proportions dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Les *nitrocitrates de potasse et de soude* sont cristallins. On les prépare en saturant exactement l'acide par la potasse ou la soude et en abandonnant dans le vide la solution concentrée au bain-marie.

Le *nitrocitrate de baryum*, $C^{12}H^{4}Ba^{3}(AzO^{4})O^{14}$, se prépare au moyen de la baryte caustique, qui fournit un précipité blanc, insoluble, lorsque la plus grande partie de l'acide est saturée.

Le *nitrocitrate de plomb*, $C^{12}H^{4}Pb^{3}(AzO^{4})O^{4}$, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau (Champion et Pellet).

Anhydride acétylcitrique.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{14}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{7}$.

Le chlorure d'acétyle réagit énergiquement sur l'acide citrique pulvérisé et desséché à 100 degrés; le produit de la réaction, d'abord liquide, ne tarde pas à se solidifier. On le purifie par cristallisation dans un mélange d'acétone et de chloroforme.

Il est alors en beaux cristaux, fusibles à 121 degrés, ayant pris naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^{8}O^{14} + 2C^{4}H^{3}ClO^{2} = 2HCl + C^{4}H^{4}O^{4} + C^{16}H^{8}O^{14}.$$

Lorsqu'on fait réagir l'aniline en solution chloroformique bouillante, il se fait un précipité qui augmente graduellement ; on le dissout dans une solution concentrée de carbonate sodique, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique. On obtient finalement un précipité huileux, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. C'est une dianilide citrique, qui cristallise en belles aiguilles, fusibles à 184 degrés.

La p-toluidine donne une combinaison analogue, fusible à 189 degrés (Klingemann).

L'*acide acétylcitrique*, $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{12}H^{8}O^{14})$, n'est pas connu, mais on a décrit les éthers suivants :

L'*éther triméthylacétylcitrique*, $3C^{2}H^{2}(C^{16}H^{10}O^{16})$, se forme lorsqu'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur l'éther triméthylacétique (Hunœus). Liquide bouillant à 280-282 degrés, et à 171 degrés sous la pression de 15 millimètres (Anschütz et Klingemann).

L'*éther triéthylique*, $3C^{4}H^{4}(C^{16}H^{10}O^{16})$, se prépare comme le précédent (Wislicenus).

C'est un liquide qui bout à 288 degrés, à 197 degrés sous la pression de 15 millimètres. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*éther tripropylique*, $3C^{6}H^{6}(C^{14}H^{10}O^{16})$, bout à 205 degrés, sous la pression de 13 millimètres (A. et K.).

En chauffant ces éthers acétylcitriques vers 280 degrés, on les dédouble nettement en acide acétique et en éthers aconitiques :

$$3C^{4}H^{4}[C^{4}H^{2}O^{2}(C^{12}H^{8}O^{14})] = C^{4}H^{4}O^{4} + 3C^{4}H^{4}(C^{12}H^{6}O^{12}).$$

La réaction est terminée lorsque l'acide acétique passé à la distillation atteint le poids calculé pour l'éther employé. On purifie l'éther aconitique par deux ou trois rectifications sous faible pression, et, en le saponifiant par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient finalement de l'acide aconitique pur, fusible à 185 degrés.

Les éthers acétylcitriques permettent donc de transformer régulièrement l'acide citrique en acide aconitique.

Chlorure citrique.

Équiv... $C^{12}H^{8}O^{12}Cl^{2}$.
Atom... $C^{6}H^{8}O^{6}Cl^{2}$.

Il résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide citrique anhydre :

$$C^{12}H^{8}O^{14} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + C^{12}H^{8}O^{12}Cl^{2}.$$

Il cristallise en fines aiguilles, qui se décomposent à l'air humide en acide chlorhydrique et acide citrique :

$$C^{12}H^{8}O^{12}Cl^{2} + H^{2}O^{2} = 2\,HCl + C^{12}H^{8}O^{14}.$$

Chauffé à 100 degrés, il se dédouble en acide chlorhydrique et en acide aconitique :

$$C^{12}H^{8}O^{12}Cl^{2} = 2\,HCl + C^{12}H^{6}O^{12}.$$

Lorsqu'on le chauffe suffisamment avec du perchlorure de phosphore, il se transforme en un liquide huileux, sans doute le chlorure de citryle, $C^{12}H^{5}O^{8}Cl^{3}$. Par une action plus prolongée, on obtient un liquide rouge cerise, peut-être le chlorure aconitique (Pebal).

Acide chlorocitrique.

Équiv... $C^{12}H^{7}ClO^{14}$.
Atom... $C^{6}H^{7}ClO^{7}$.

A une solution de 174 grammes d'acide aconitique dans un litre d'eau neutralisée par la soude, on ajoute peu à peu, en refroidissant, 55 grammes d'acide hypochloreux dissous dans un litre d'eau. Après quelques heures, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter au besoin le mercure provenant de la préparation de l'acide hypochloreux, on acidule avec de l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther; celui-ci, à l'évaporation lente, laisse déposer des cristaux d'acide aconitique inaltéré, et la partie sirupeuse constitue le dérivé chloré :

$$C^{12}H^{6}O^{12} + ClHO^{2} = C^{12}H^{7}ClO^{14}.$$

Il n'a pas été isolé à l'état de pureté, pas plus que ses sels, en raison de son instabilité, car il perd de l'acide chlorhydrique avec la plus grande facilité. Neutralisé par la potasse ou la soude, il fournit par concentration du chlorure de potassium ou du chlorure de sodium, avec formation d'acide oxycitrique, $C^{12}H^8O^{16}$.

II. — Acide isocitrique.

Équiv... $C^{12}H^8O^{14} = C^{12}H^6(H^2O^2)(O^4)^3$.
Atom... $C^6H^8O^7 = CO^2H.CH(OH).CH(CO^2H).CH^2.CO^2H$.

Il a été découvert en 1873 par Morawski en faisant bouillir l'éther d'éthylchlorocitramalique avec une solution alcoolique de cyanure de potassium et saponifiant le produit formé avec une lessive de potasse :

$$C^{10}H^7ClO^{10} + C^2AzK = KCl + C^{12}H^7AzO^{10}.$$
$$C^{12}H^7AzO^{10} + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{12}H^8O^{14}.$$

Lorsqu'on fait bouillir l'acide trichlorométhylparaconique, $C^{12}H^5Cl^3O^8$, avec les bases, on n'obtient pas de trichlorométhylitamalates, mais des isocitrates, par suite de l'élimination de trois molécules d'acide chlorhydrique et de la fixation de trois molécules d'eau (Miller) :

$$C^{12}H^5Cl^3O^8 + 3H^2O^2 = 3HCl + C^{12}H^8O^{14}.$$

Séparé de son sel barytique, l'acide isocitrique s'obtient difficilement en cristaux prismatiques. C'est ordinairement une masse jaunâtre, très hygroscopique, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et le chloroforme, ordinairement accompagné de lactones. Bouilli avec un excès d'eau de chaux, il ne donne lieu à aucun précipité.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^5Ba^3O^{14} + Aq$, s'obtient en ajoutant 40 grammes d'hydrate de baryum cristallisé à 10 grammes d'acide trichlorométhylparaconique, en solution étendue et bouillante. C'est une poudre blanche, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe, brun clair (M.).

L'acide isocitrique se convertit partiellement dans le vide en *acide lactone-isocitrique*, $C^{12}H^6O^{12}$ ($\beta\gamma$-*butyrolactone-dicarbonique*), et complètement à 100 degrés.

Neutralisé à froid par le carbonate de calcium ou le carbonate de baryum, il donne des *lactones-isocitrates* :

$$C^{12}H^4Ca^2O^{12} + 3H^2O^2; \quad C^{12}H^4Ba^2O^{12}.$$

Le premier de ces sels se dépose en croûtes cristallines, formées de petites aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

Le second, qui est gommeux, est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse à l'état amorphe (M.).

III

ACIDES $C^{14}H^{10}O^{14}$.

I. — Acide méthoxycarballylique.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{14} = C^{12}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{12}$.
Atom... $C^{7}H^{10}O^{7} = CH^{3}O.C^{3}H^{4}(CO^{2}H)^{3}$.

En traitant le diallyloxalate d'éthyle successivement par le sodium et l'iodure de méthyle, Schatzky a obtenu le méthoxydiallylacétate d'éthyle. L'acide méthoxydiallylacétique, $C^{6}H^{4}(C^{6}H^{5})^{2}O^{6}$, est ensuite oxydé par son poids d'acide nitrique d'une densité de 1,15; on chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce que les gouttelettes huileuses aient disparu, on étend d'eau et on agite avec de l'éther.

C'est un liquide sirupeux, susceptible de fournir des sels cristallisables.

Le *sel de potassium*, desséché sous la cloche sulfurique, a pour formule $C^{14}H^{7}K^{3}O^{14}$. Il est peu soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en cristaux aiguillés.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{9}CaO^{14} + Aq$, s'obtient en saturant l'acide libre par le carbonate de calcium et en précipitant la solution par l'alcool. Il est en flocons blancs, peu solubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{9}BaO^{14} + H^{2}O^{2}$, ressemble au précédent et se prépare de la même manière (S.).

II. — Acide hydroméconique.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^{7}H^{10}O^{7}$.

Obtenu par Korff en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'acide méconique :

$$C^{14}H^{4}O^{14} + 3H^{2} = C^{14}H^{10}O^{14}.$$

Liquide sirupeux, très soluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il ne colore pas le chlorure ferrique, ce qui le différencie de son générateur. Il ne peut être distillé sans décomposition. Le brome et l'acide azotique n'ont pas d'action sur lui.

Il joue le rôle d'un acide bibasique et donne avec les bases des sels amorphes.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{8}Ba^{2}O^{14} + 2H^{2}O^{2}$, est un corps pulvérulent, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^{8}Pb^{2}O^{14} + 3Aq$, se prépare en ajoutant du sous-acétate de plomb dans une solution neutralisée de l'acide. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans les acétates alcalins.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{8}Ag^{2}O^{14} + Aq$, est un précipité blanc, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il n'est pas réduit à l'ébullition par l'ammoniaque (K.).

IV

ACIDES $C^{16}H^{12}O^{14}$.

ACIDE DE HJELT.

Equiv... $C^{16}H^{12}O^{14} = C^{16}H^{10}(H^{2}O^{2})(O^{4})^{3}$.
Atom... $C^{8}H^{12}O^{7} = OH.C^{3}H^{6}.C(CO^{2}H)^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

On ne connaît que son anhydride, l'acide dicarbocaprolactonique, $C^{16}H^{10}O^{12}$.

Acide dicarbocaprolactonique.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{8}H^{10}O^{6} = C^{3}H^{6}.C(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H$
(avec liaison O — CO entre $C^{3}H^{6}$ et C)

Lorsqu'on abandonne dans un dessiccateur, au-dessus de la potasse caustique, une solution bromhydrique d'acide allyléthényltricarbonique, on voit bientôt se déposer des cristaux d'un acide isomérique, l'acide dicarbocaprolactonique.

Il cristallise dans l'eau en octaèdres tricliniques, peu solubles dans l'éther, fusibles à 152-153 degrés. Il se décompose par la fusion en acide carbonique et en anhydride de l'acide $C^{14}H^{12}O^{10}$, tandis que les alcalis le convertissent peu à peu en acide $C^{16}H^{12}O^{14}$.

Il se comporte comme un acide bibasique.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{8}Ba^{2}O^{12}$, est une poudre blanche, amorphe, très soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{8}Ag^{2}O^{12}$, est pulvérulent (H.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{14}$.

Adam et Grimaux. — Transformation de l'acide dichloracétonique en acide citrique. *Soc. chim.*, XXXVI, 21.
Andreoni. — Recherches sur la synthèse de l'acide citrique. *Soc. chim.*, XXXV, 683.
Anschütz. — Sur les produits de la distillation de l'acide citrique. *Soc. chim.*, XXXV, 685.
Anschütz et Klingemann. — Transformation de l'acide citrique en acide aconitique. *Soc. chim.*, XLVI, 348.
Baupe. — Sur un acide citrique pyrogéné. *Ann. chim. et phys.*, LXI, 182.
Berzelius. — Recherches sur l'acide citrique et ses combinaisons. *Ann. chim. et phys.*, XCIV, 171 [2]; LII, 424, 432; LXVII, 303; LXX, 211. — *Pogg. Ann.*, XXVII, 281; XLVII, 309.
Bischoff. — Synthèses d'acides tribasiques et tétrabasiques de la série grasse. *Soc. chim.*, XXXVI, 366.
Bischoff et Hausdörfer. — Sur les produits de la distillation des citrates. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 784.
Bourgoin. — Solubilité de l'acide citrique dans l'alcool et dans l'éther. *Soc. chim.*, XXIX, 247.
Buchner. — Cristallisation et point de fusion de l'acide citrique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 1084.
Cahours. — Recherches relatives à l'action du brome sur les citrates et les sels alcalins fournis par les acides pyrogénés dérivés de l'acide citrique. *Ann. chim. et phys.* [3], XIX, 484.
Carrington-Bolton. — Réactions de l'acide citrique sur les minéraux. *Soc. chim.*, XXXV, 607.
Cavazzi. — Sur le citrate de bismuth. *Soc. chim.*, XLIV, 261.
Claus et Ronnefahrt. — Action du sodium sur l'acide citrique. *Soc. chim.*, XXV, 80, 82.
Cloez. — Action du chlore sur l'acide citrique et les citrates. *Rép. de chim. pure*, 127 (1862).
Cloez (Ch.). — Sur le développement anormal des cristaux dans l'acide citrique. *Soc. chim.*, XXXVI, 648.
— Action du chlore sur l'acide citrique. *Ibid.*, XXXIX, 636.
Crasso. — Recherches sur les produits de l'action de la chaleur sur l'acide citrique. *Ann. chim. et phys.* [3], I, 311.
Creuse. — Sur le dosage de l'acide citrique. *Soc. chim.*, XIX, 123.
Crismer. — Recherches de petites quantitiés d'acide tartrique dans l'acide citrique. *Soc. chim.* [3], VI, 23.
Deschamps. — Acide citrique dans le *Papaver somniferum*. *Ann. chim. et phys.* [4], I, 453.
Dessaignes. — Sur l'acide citrique. *Journ. pharm. et chim.* [3], XXV, 23.
Dunschmann. — Synthèse de l'acide citrique par l'acide acétone-dicarbonique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 3.
Fitz. — Fermentation du citrate de calcium. *Soc. chim.*, XXXIII, 190.
Frankel. — Sur l'acide isocitrique. *Soc. chim.* [3], IX, 41.
Freidl. — Distillation sèche des acides citrique et tartrique. *Soc. chim.*, XL, 43.
Gay-Lussac. — Action de la potasse sur les matières organiques. *Ann. chim. et phys.*, XLI, 398 (1829).
Grœger. — Recherche de l'acide citrique dans les baies d'airelle rouge. *Journ. pharm. et chim.*, XVIII, 439.
Grosjean. — Sur les acides citrique et tartrique. *Soc. chim.*, XXXIX, 671.
Grupe et Tollens. — Action de l'acide citrique sur les phosphates. *Soc. chim.*, XXXVII, 52.
Haitinger. — Présence des acides citrique et malique dans le *Chelidonium majus*. *Soc. chim.*, XXXVII, 215.
Haller et Held. — Synthèse de l'acide citrique. *Ann. chim. et phys.* [6], XXIII, 145.
Hecht. — Action des monamines sur l'acide citrique. *Soc. chim.*, XLVII, 774.
Heldt. — Sur les citrates métalliques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLVII, 57.
Henry. — Sur la constitution des acides du groupe citrique. *Soc. chim.*, XXIII, 347.
Hergt (Hugo). — Transformation de l'acide citrique en acide diaconique. *Soc. chim.*, XXII, 76.
Heusser. — Recherches sur les citrates. *Pogg. Ann.*, LXXXVIII, 122.
Hjelt. — Sur un acide carbocaprolactonique. *Soc. chim.*, XL, 211; XLI, 80.
Hunœus. — Recherches sur les acides aconitique et citrique. *Soc. chim.*, XXVIII, 173.

Kämmerer. — Sur quelques dérivés de l'acide citrique. *Soc. chim.*, XII, 138; XXI, 353; XXV, 81.
Kékulé. — Synthèse de l'acide citrique. *Soc. chim.*, XXXV, 683.
Klingemann. — Anhydride acétylcitrique. *Soc. chim.* [3], III, 147.
Korf. — Acide hydroméconique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXVIII, 191.
Landrin. — Recherches sur les citrates ammoniacaux. *Journ. pharm. et chim.*, XXIX, 144.
Laskowski et Sabanin. — Sur une réaction de l'acide citrique. *Soc. chim.*, XXXII, 373.
Liebig. — Sur quelques combinaisons de l'acide citrique. *Ann. chim. et phys.*, LII, 430.
— Constitution de l'acide citrique. *Ibid.*, LXVIII, 50.
Lippmann. — Présence des acides citrique et oxycitrique dans le suc de betteraves. *Soc. chim.*, XLI, 54.
Louguinine. — Chaleur de combustion de l'acide citrique et de quelques acides qui en dérivent. *Ann. chim. et phys.*, XXXIII, 202.
Markownikow et Purgold. — Action de la chaleur et de l'eau sur l'acide citrique. *Soc. chim.*, VIII, 274.
Massol. — Données thermiques sur l'acide citrique ou oxycarballylique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 387.
Méhu. — Sur les tartrates, les citrates de fer et leurs combinaisons ammoniacales. *Journ. pharm. et chim.* [4], XVIII, 85.
Mercadante. — Action de l'acide bromhydrique sur l'acide citrique. *Soc. chim.*, XVI, 304.
Miller. — Sur l'acide isocitrique et l'acide lactone-isocitrique. *Soc. chim.* [3], IV, 41.
Morawski. — Acide isocitrique. *Jahresb. der Chem.*, 595 (1873).
Patterson et Wright. — Recherche de l'acide citrique dans les mûres. *Journ. pharm. et chim.* [4], XXVIII, 77.
Pawoleck. — Dérivés de substitution de l'acide citrique et essai de synthèse de cet acide. *Soc. chim.*, XXV, 461.
Pebal. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide citrique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCVIII, 71.
Pechmann. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide citrique. *Soc. chim.*, XLV, 30.
Pellet et Champion. — Action nitrocitrique. *Soc. chim.*, XXIV, 448.
Perret. — Préparation de l'acide citrique. *Soc. chim.*, V, 42.
Reychler. — Sur les combinaisons argentiques et ammoniacales de l'acide citrique. *Soc. chim.*, XLIV, 262.
Robiquet. — Action de la chaleur sur l'acide citrique. *Ann. chim. et phys.*, XLV, 68.
Ruhemann. — Transformation de l'acide citrique en dérivés pyridiques et constitution de la pyridine. *Soc. chim.*, XLVIII, 204.
Salzer. — Sur les citrates alcalins. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 563.
— Action des oxydants sur l'acide citrique. *Ibid.*, L, 538.
Sarandinaki. — Recherches sur l'acide citrique. *Soc. chim.*, XIX, 319.
Schatzky. — Sur l'acide méthoxycarballylique. *Soc. chim.*, XLV, 183.
Scheele. — Découverte de l'acide citrique. Opusc. II, 181 (1784).
Schiff. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide citrique. *Soc. chim.*, XXII, 364.
Schneider. — Amides de l'acide citrique. *Soc. chim.* [3], I, 199.
Schrader. — Présence de l'acide citrique dans les betteraves. *Journ. pharm. et chim.* [3], XLI, 524.
Sonstadt. — Sur le citrate de baryum. *Soc. chim.*, XIX, 31.
Stein. — Acide citrique dans le *Drosera intermedia*. *Soc. chim.*, XXXIV, 495.
Tilloy. — Extraction de l'acide citrique dans les Tamarins. *Ann. de chim. et phys.*, XXXIX, 222 (1828).
Vauquelin. — Présence de l'acide citrique dans les Tamarins. *Ann. de chim.*, V, 94.
Wehmer. — Note sur la fermentation citrique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 728.
Wilde. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide citrique. *Soc. chim.*, I, 142.
Wislicenus. — L'acide citrique est tribasique et tétratomique. *Ann. chim. et phys.* [3], II, 480.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{14}$.

I

ACIDES $C^{12}H^{6}O^{14}$.

ACIDE DE BOEKE.

Équiv... $C^{12}H^{6}O^{14}$.
Atom... $C^{6}H^{6}O^{7}$.

Acide encore mal connu, obtenu en petite quantité par Boeke en oxydant par l'oxygène ozonisé une solution alcoolique et alcaline de pyrogallol, $C^{12}H^{6}O^{6}$, jusqu'à ce que le liquide ait pris une coloration jaune, ce qui exige plusieurs semaines. On acidule par l'acide acétique, on précipite par l'acétate de plomb et on décompose le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré. Le soluté, en partie neutralisé par la baryte, fournit un précipité gélatineux, qu'on évapore par filtration, on précipite la baryte dissoute par l'acide sulfurique et on concentre au bain-marie.

Sirop très acide, brunâtre, contenant de petits cristaux incolores, quadratiques.

Le *sel de baryum*, obtenu en neutralisant à chaud l'acide libre par la baryte, a pour formule $C^{12}H^{4}Ba^{2}O^{14}$ (Boeke).

II

ACIDES $C^{16}H^{10}O^{14}$.

I. — Acide acétotricarballylique.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^{8}H^{10}O^{7} = CH^{3}.CO.C(CH^{2}.CO^{2}H)^{2}.CO^{2}H$.

On ne connaît que l'*éther éthylique* correspondant, obtenu synthétiquement par Miehle, en faisant réagir l'acéto-succinate d'éthyle sodé sur l'éther chloracétique.

Après purification, cet éther distille à 295-300 degrés. Saponifié par la potasse alcoolique, il se scinde en alcool, tricarballylate et acétate de potassium :

$$3C^{4}H^{4}(C^{16}H^{10}O^{14}) + 4KHO^{2} = 3C^{4}H^{4}(H^{2}O^{2}) + C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{12}H^{5}K^{3}O^{12}.$$

II. — Acide de Conrad et Guthzeit.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^8H^{10}O^7 = (CO^2H)^2.CH.C^4H^6O.CO^2H$.

L'*éther triéthylique*, $3C^4H^4(C^{16}H^{10}O^{14})$, a été préparé synthétiquement en faisant réagir le monobromolévulate d'éthyle sur le sodo-malonate d'étnyle :

$$2C^4H^4(C^6H^3NaO^8) + C^4H^4(C^{10}H^7BrO^6) = NaBr + 3C^4H^4(C^{16}H^{10}O^{14}).$$

Cet éther est un liquide huileux, bouillant à 280-285 degrés, ayant à 15 degrés une densité de 1,097.

III

ACIDES $C^{18}H^{12}O^{14}$.

I. — Acide de Kachler.

Équiv... $C^{18}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^9H^{12}O^7$.

Il a été signalé par Kachler dans les eaux mères provenant de l'oxydation du camphre par l'acide nitrique. Après avoir séparé par l'acétate de cuivre les acides camphoronique et hydroxycamphoronique, on obtient encore, à l'ébullition, un précipité bleu vert, qui se redissout par le refroidissement; il faut donc, pour le recueillir, filtrer bouillant; on le lave à l'eau bouillante et on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

Cet acide ne cristallise que difficilement.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{11}BaO^{14} + 3H^2O^2$, est une poudre blanche, sableuse, soluble dans l'eau.

Le *sel cuivrique* a pour formule :

$$C^{18}H^{11}CuO^{14} + 3CuO.$$

Il est caractérisé par son insolubilité dans l'eau bouillante (K.).

II. — Acide esculétique.

Équiv... $C^{18}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^9H^{12}O^7$.

Cet acide prend naissance, d'après Rochleder, lorsqu'on traite à chaud l'esculétine, $C^{18}H^6O^8$, par l'eau de baryte.

Il joue le rôle d'un acide monobasique, le sel de baryum ayant pour formule $C^{18}H^{11}BaO^{14}$.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{14}$.

Bœke. — Action de l'ozone sur le pyrogallol. *Soc. chim.*, XX, 378.
Conrad et Guthzeit. — Sur les éthers lévuliniques halogénés. *Soc. chim*, XLV, 100.
Kachler. — Produits d'oxydation du camphre. *Soc. chim.*, XXX, 456.
Rochleder. — Recherches sur l'esculétine. *Jahresb. der Chem.*, 678 (1856).

CHAPITRE II

ACIDES DE LA SÉRIE AROMATIQUE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{14}$.

I. — Acide xanthochélidonique.

Équiv... $C^{14}H^{6}O^{14}$.
Atom... $C^{7}H^{6}O^{7}$.

(Voy. *Acide chélidonique*.)

II. — Acide cholestérique.

Équiv... $C^{24}H^{16}O^{14}$.
Atom... $C^{12}H^{16}O^{7}$.

En oxydant la cholestérine et les acides biliaires par l'acide nitrique, Redtenbacher, Theyer et Schlosser, Strecker et Gundelach ont obtenu un dérivé jaunâtre, incristallisable, à saveur acide et amère, donnant des sels cristallisables, l'acide cholestérique, $C^{16}H^{10}O^{10}$. Pelletier et Caventou ont donné le même nom à un acide cristallisable obtenu en traitant la cholestérine par son poids d'acide nitrique concentré; mais ce corps est différent du précédent, car il ne donne que des sels incristallisables et il renferme de l'azote dans sa molécule (Pelletier). En reprenant, d'après Redtenbacher, l'étude de l'oxydation de l'acide cholalique, $C^{48}H^{40}O^{8}$, Latschinoff n'a obtenu qu'un acide $C^{20}H^{16}O^{8}$, qu'il appelle choléocamphorique, isomère avec l'acide camphorique. Enfin, d'après Tappeiner, l'acide de Redtenbacher est un mélange de deux acides, $C^{24}H^{16}O^{14}$ et $C^{22}H^{16}O^{10}$; il conserve au premier le nom d'acide cholestérique et donne au second, qui n'en diffère que par une molécule d'acide carbonique en moins, le nom d'acide pyrocholestérique (voy. ce mot).

Dans un ballon de 2 litres, on introduit 50 grammes d'acide cholalique, 200 grammes de bichromate de potassium et 300 grammes d'acide sulfurique étendu de 800 grammes d'eau; la température du mélange s'élève à 63 degrés, puis à 90-100 degrés, pour tomber ensuite peu à peu : il se produit seulement

de l'acide cholestérique, accompagné d'acides gras, notamment d'acide acétique ; ensuite, si on chauffe, on observe la formation d'acide cholanique. Une oxydation très ménagée, au moyen du mélange chromique, fournit d'abord de l'acide bilique, $C^{32}H^{22}O^{12}$ (Egger).

L'acide cholestérique, contenu dans la dissolution chromique, cristallise en partie, après filtration, en aiguilles microscopiques, qui se réunissent en pellicules; il s'en dépose encore par concentration, mais il faut évaporer à basse température pour éviter la production d'acide pyrocholestérique.

Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, il se dépose en prismes anhydres, qui peuvent atteindre jusqu'à 1 centimètre de longueur lorsqu'on abandonne au repos sa solution aqueuse étendue, recouverte d'une couche d'éther : les cristaux se forment entre les deux couches liquides. Il cristallise dans l'éther en aiguilles, assez solubles dans l'eau, surtout à chaud. Sa solution alcoolique est faiblement dextrogyre. Il ne donne pas avec l'acide sulfurique et le sucre la réaction de Pettenkofer. Injecté dans le sang, il ne reproduit pas les effets toxiques de l'acide cholalique. Chauffé au-dessus de 100 degrés, il se convertit en acide pyrocholestérique.

C'est un acide tribasique, pouvant engendrer des sels mono, bi et trimétalliques. Ses sels alcalins sont amorphes et fort peu solubles dans l'alcool

Le *sel de potassium* a pour formule $C^{24}H^{13}K^3O^{14}$.

Le *sel de barym*, $C^{24}H^{13}Ba^3O^{14} + 3H^2O^2$, est amorphe. On le prépare en saturant l'acide libre par la baryte en excès et précipitant cet excès par un courant d'acide carbonique. Obtenu par évaporation, il prend une réaction alcaline; il est moins soluble à chaud qu'à froid, insoluble dans l'alcool ; il se transforme lentement au-dessus de 100 degrés en pyrocholestérate (T.).

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{13}Ca^3O^{14}$, est amorphe, plus soluble à froid qu'à chaud; la solution aqueuse, qui se trouble à l'ébullition, est également précipitable par l'alcool (Gundelach et Strecker).

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{13}Ag^3O^{14}$, est un précipité blanc, floconneux, qui se forme par double décomposition, au moyen du sel d'ammonium et de l'azotate d'argent.

Le précipité obtenu avec l'acide libre se dépose de l'alcool chaud en prismes rhomboédriques, ayant pour formule :

$$C^{24}H^{13}Ag^3O^{14} + H^2O^2.$$

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{14}$.

Claisen. — Éther diéthylxanthochélidonique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 243.

Caventou et Pelletier. — Action de l'acide citrique sur la cholestérine. *Ann. chim. et phys.*, VI, 401 (1817).

Haitinger et Lieben. — Recherches sur l'acide chélidonique. *Soc. chim.*, XLIII, 490; XLV, 779.

Kutcheroff. — Oxydation de l'acide cholalique. *Soc. chim.*, XXXIV, 61.

Latschinow. — Sur la formule de l'acide cholestérique. *Soc. chim.*, XXIX, 213.

— Oxydation de l'acide cholalique. *Ibid.*, XXXIV, 58.

PELLETIER. — Analyse de l'acide cholestérique. *Ann. chim. et phys.*, LI, 187 (1832).
REDTENBACHER. — Oxydation des acides biliaires. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LVII, 160.
SCHLIEPER. — Sur l'acide cholestérique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LVIII, 375.
SCHLOSSER et THEYER. — Acide cholestérique. *Ann. der Chem. und Pharm*, L, 293.
STRECKER et GUNDELACH. — Oxydation de l'acide cholalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXII, 228.
TAPPEINER. — Action du chromate de potassium et de l'acide sulfurique sur l'acide cholalique. *Soc. chim.*, XXXII, 347; XXXIV, 60.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{14}$

I

ACIDES $C^{14}H^{4}O^{14}$.

ACIDE MÉCONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{4}O^{14} + 3H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{7}H^{4}O^{7} + 3H^{2}O = OH.C^{5}HO^{2}(CO^{2}H)^{2} + 3H^{2}O$.

SYN. — *Acide oxypyrone-dicarbonique.*

L'acide méconique a été découvert dans l'opium, en 1804, par Armand Séguin, et non par Sertuerner, comme on l'indique généralement. Voici comment Séguin s'exprime :

« La dissolution aqueuse d'opium, séparée par de l'ammoniaque de la substance cristalline (morphine de Sertuerner), ne précipite plus par les alcalis, mais par les eaux de baryte, de strontiane et de chaux... En traitant par l'acide sulfurique étendu celui qu'avait occasionné l'eau de baryte, j'ai obtenu par filtration un acide qui donnait une couleur rouge à la dissolution de sulfate de fer, le précipitait même en rouge lorsqu'elle était concentrée et formait avec l'eau de baryte, de strontiane et de chaux, ainsi qu'avec les dissolutions de plomb et d'étain, des précipités abondants. »

L'acide méconique a été étudié par plusieurs chimistes, notamment par Sertuerner, Liebig, Vogel, Gregory, How, Korff, Berthelot.

Pour le préparer, on épuise l'opium par de l'eau tiède, on sature par du marbre pulvérisé, on filtre et on évapore en consistance sirupeuse; on ajoute alors un excès d'une solution concentrée de chlorure de calcium et on fait bouillir pendant quelques instants : il se dépose du méconate de calcium brut. On traite ce sel par 20 parties d'eau bouillante et 3 parties d'acide chlorhydrique concentré; on reprend l'acide par 2 parties d'eau et on sature par l'ammoniaque : la solution se prend par le refroidissement en une masse solide qu'on purifie par expression et cristallisations dans l'eau, avant de la décomposer à chaud par l'acide chlorhydrique; il se dépose par le refroidissement de

l'acide méconique en lamelles incolores et brillantes, qu'on lave avec un peu d'eau froide et qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante (How).

Il cristallise en aiguilles micacées ou en aiguilles formées de petits prismes droits rhomboïdaux, retenant trois molécules d'eau. Il est doux au toucher; sa saveur est acide et astringente. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther. Il se dissout dans 4 parties d'eau à 100 degrés; par une ébullition prolongée avec l'eau, il se colore peu à peu et se transforme en acide coménique, $C^{12}H^{4}O^{10}$, par perte d'une molécule d'acide carbonique :

$$C^{14}H^{4}O^{14} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{4}O^{10}.$$

Une addition d'acide au liquide bouillant accélère la décomposition. Il perd à 100 degrés son eau de cristallisation et se transforme d'abord en acide coménique, puis, à une température plus élevée, en acide pyrocoménique, $C^{10}H^{4}O^{6}$. L'eau de brome et l'acide iodhydrique déterminant la formation d'acide coménique, tandis que l'amalgame de sodium fournit de l'acide hydrocoménique, $C^{14}H^{10}O^{14}$ (Korff).

L'ammoniaque le transforme à chaud en acide coménamique, et l'hydroxylamine en acide isoamidoméconique, $C^{14}H^{5}AzO^{14}$.

Il est vivement oxydé par l'acide azotique avec formation d'acide oxalique. Chauffé avec l'azotate d'argent et un peu d'acide azotique, il donne du gaz carbonique, de l'acide oxalique et un précipité de cyanure d'argent (Liebig). En général, un excès d'alcali le colore en jaune; bouilli avec de la potasse concentrée, il se scinde en carbonate et en oxalate de potassium, avec une matière brune. Le chlore et le brome l'attaquent vivement avec production d'acide chloro ou bromoméconique et le convertit en acide éthylcoménique.

Comme ses dérivés, l'acide coménique et pyroméconique, il prend une couleur rouge sous l'influence des sels ferriques, même à l'état de traces. Les acides faibles, même à chaud, ainsi que le chlorure d'or, n'altèrent pas cette couleur, mais celle-ci disparaît sous l'influence des hypochlorites alcalins, de l'acide oxalique et surtout de l'acide phosphorique (Dupré).

MÉCONATES.

L'acide méconique a été considéré longtemps comme un acide tribasique, donnant des sels mono et bimétalliques incolores et des dérivés trimétalliques colorés en jaune. En réalité, c'est un acide bibasique, doué d'une fonction accessoire, congénère de l'acidité, analogue ou identique avec une fonction alcoolique ou phénolique, interprétation conforme aux données thermiques (Berthelot) :

Acide dissous	+ NaO (1 éq. = 2lit)	+ 14Cal,4	+ 28Cal.
—	+ 2e NaO	+ 13Cal,6	
—	+ 3e NaO	+ 8Cal,7	+ 9Cal,4.
—	+ 4e NaO	+ 0Cal,7	

3gr,175, dissous dans 500 grammes d'eau à 12°,7, ont donné pour la chaleur de dissolution de la molécule :

$$-9^{Cal},10.$$

Le *méconate acide d'ammonium*, $C^{14}H^3(AzH^4)O^{14} + H^2O^2$, est formé d'aiguilles microscopiques, concentriques, peu solubles dans l'eau froide. On le prépare en faisant passer du chlore dans une solution de sel biammoniacal; les eaux mères retiennent de l'acide oxalique et de l'acide chlorocoménique.

Le *sel diammoniacal*, $C^{14}H^2(AzH^4)^2O^{14}$, est en aiguilles fines, soyeuses, groupées en aigrettes, hydratées, à réaction acide. Séché à 100 degrés, il est très hygroscopique.

Le *sel triammoniacal*, $C^{14}H(AzH^4)^3O^{14}$, est en prismes quadrilatères, solubles dans une fois et demie leur poids d'eau.

Le *méconate monopotassique*, obtenu en traitant le sel suivant par une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique, cristallise en aiguilles brillantes.

Le *sel bipotassique*, $C^{14}H^2K^2O^{14}$ (à 100 degrés), se dépose en aiguilles soyeuses, peu solubles, lorsqu'on ajoute de la potasse à une solution de méconate calcique.

Le *sel tripotassique* prend naissance lorsqu'on additionne le sel précédent d'un excès de potasse; celle-ci, à l'ébullition, fournit de l'acide oxalique.

Le *méconate monosodique* est en grains durs, peu solubles.

Le *dérivé trisodique* est en cristaux très solubles, efflorescents.

Le *méconate de baryum*, obtenu par double décomposition avec le méconate diammoniacal et le chlorure de baryum, est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique.

Le *dérivé tribarytique* paraît exister dans les flocons jaunes qui résultent de l'action de l'eau de baryte en excès sur l'acide libre.

Le *méconate monocalcique*, $C^{14}H^3CaO^{14} + H^2O^2$, se forme lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium dans un soluté d'opium, dont on a séparé les alcaloïdes par l'ammoniaque ou la potasse, le mélange étant sursaturé par de l'acide acétique.

Le *sel dicalcique*, $C^{14}H^2Ca^2O^{14} + H^2O^2$, s'obtient en saturant le méconate bipotassique par l'ammoniaque, avant d'ajouter du chlorure de calcium.

Le *méconate ferreux* est incolore, très soluble; il rougit à l'air.

Le *sel ferrique* se prépare en traitant le méconate d'ammoniaque par le sulfate ferrique neutre; il se fait un précipité couleur cinabre, pulvérulent, peu soluble à froid, mal défini. En général, avec l'acide libre ou les méconates, la liqueur devient rouge cerise, ou rouge sang, réaction caractéristique.

Le *méconate monocuivrique* est jaunâtre. Il se prépare en ajoutant de l'acétate cuivrique dans une solution d'acide libre. A la distillation, il donne beaucoup d'acide méconique.

Le *méconate de potassium* précipite l'acétate de cuivre en vert émeraude.

Le *méconate stanneux*, résultant de l'action d'un méconate alcalin sur le protochlorure d'étain, est un précipité blanc, soluble dans ce dernier sel.

Le *sel stannique*, obtenu avec les sels de bioxyde d'étain, est un précipité blanc, soluble dans l'acide nitrique.

Le *sel de plomb triplombique*, $C^{14}HPb^{3}O^{14} + H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, floconneux, insoluble, obtenu en ajoutant une solution d'acide méconique en excès à de l'acétate neutre de plomb.

Il se forme des méconates basiques avec les méconates alcalins et le sous-acétate de plomb.

Le *méconate diargentique*, $C^{14}H^{2}Ag^{2}O^{14}$ (à 100 degrés), est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, qu'on prépare en versant du nitrate d'argent dans une solution concentrée et chaude d'acide méconique. Chauffé avec de l'eau, il se convertit peu à peu en sel triargentique; chauffé avec un peu d'acide nitrique, il fait effervescence et laisse précipiter du cyanure d'argent, la liqueur contenant de l'oxalate d'argent.

Le *dérivé triargentique*, $C^{14}HAg^{3}O^{14}$ (à 100 degrés), se prépare en saturant légèrement d'ammoniaque une solution d'acide libre et en ajoutant du nitrate d'argent. A l'état sec, il se décompose avec explosion. C'est un précipité jaune, insoluble dans l'eau (Liebig).

L'acide méconique se combine directement avec deux molécules d'aniline (Korff), et avec trois molécules d'urée (Hlasiwetz).

II

ACIDES $C^{16}H^{6}O^{14}$.

ACIDE GALLOCARBONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{14} + 3H^{2}O^{2} = C^{16}(\underline{H^{2}O^{2}})^{3}(O^{4})(O^{4}) + 3H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{7} + 3H^{2}O = (OH)^{3}.C^{6}H(CO^{2}H)^{2} + 3H^{2}O$.

CO²H, CO²H, OH, OH, OH; 1, 2, 3, 4, 5, 6

Fig. 400.

Il prend naissance, en même temps que l'acide pyrogallol-carbonique, $C^{14}H^{6}O^{10}$, lorsqu'on chauffe à 130 degrés le pyrogallol ou l'acide gallique avec du carbonate d'ammonium. On décompose le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique et on agite avec l'éther, qui s'empare des acides mis en liberté; la solution éthérée est agitée avec de l'eau et du carbonate de baryum, le phénol non décomposé restant dissous dans l'éther. En reprenant les sels barytiques par l'eau bouillante, le gallocarbonate de baryum, moins soluble, se dépose le premier (Brunner et Senhofer).

L'acide gallocarbonique cristallise dans l'eau en fines aiguilles qui exigent environ 2000 parties d'eau à zéro pour se dissoudre. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il perd son eau de cristallisation vers 180 degrés et fond au-dessus de 270 degrés, en perdant du gaz carbonique.

La solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer très dilué une coloration violette et une coloration brune avec des solutions concentrées ; chauffée avec du carbonate de calcium, elle se colore en rose, et le carbonate de magnésium produit à froid le même phénomène. La solution ammoniacale précipite en violet les bicarbonates de calcium et de baryum.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^4K^2O^{14} + 2H^2O^2$, cristallise en fines aiguilles.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^4Ca^2O^{14} + 6H^2O^2$, est en prismes rougeâtres, peu solubles dans l'eau froide, perdant à 100 degrés une partie de leur eau de cristallisation.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^4Ba^2O^{14} + H^2O^2$, est en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau, même à chaud, devenant anhydres à 180 degrés.

En neutralisant une solution concentrée de l'acide avec de l'eau de baryte, il se forme un précipité bleu foncé, qui paraît avoir pour formule $C^{16}H^2Ba^4O^{14}$.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^4Ag^2O^{14}$, obtenu avec le nitrate d'argent et un soluté de l'acide dans l'alcool faible, est un précipité blanc, amorphe, qui prend une teinte bleu verdâtre à la lumière (B. et S.).

III

ACIDES $C^{20}H^{10}O^{14}$.

1. — Acide acétyl-dicéto-hexaméthylène-dicarbonique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^7$.

Fig. 401.

Lorsqu'on abandonne l'acide oxydéhydracétique, $C^{16}H^8O^{10}$, finement pulvérisé, avec de l'acide chlorhydrique concentré, en tubes scellés, la réaction commence dès la température ordinaire, le mélange jaunit, et elle se complète vers 50-60 degrés. Il se produit par condensation un mélange de cristaux jaunes, $C^{24}H^{12}O^{16}$ et $C^{20}H^8O^{12}$, qu'on sépare par des cristallisations dans l'alcool, le premier étant beaucoup plus soluble que le second (Feist).

Le composé $C^{24}H^{12}O^{16}$, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{16}H^{8}O^{10} + 2H^{2}O^{2} = 2C^{4}H^{4}O^{4} + C^{24}H^{12}O^{16},$$

est un acide diacéto-dicéto-hexaméthylène-dicarbonique.

Traité à chaud par de l'acide chlorhydrique concentré, il fixe une molécule d'eau et perd une molécule d'acide acétique :

$$C^{24}H^{12}O^{16} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{20}H^{10}O^{14}.$$

L'acide acétyl-dicéto-hexaméthylène-dicarbonique, ainsi produit, cristallise en prismes qui fondent à 145 degrés, en se décomposant et en perdant de l'acide acétique. Il est bibasique et acétonique.

Il donne avec la phénylhydrazine une combinaison fusible à 205-207 degrés (F.).

La combinaison $C^{20}H^{8}O^{12}$, fusible à 171 degrés, dérive évidemment de l'acide précédent par perte d'une molécule d'eau :

$$C^{20}H^{10}O^{14} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{8}O^{12}.$$

C'est un anhydride interne, jouant le rôle d'un acide monobasique.

Feist lui attribue le schéma atomique suivant :

Fig. 402.

II. — Acide de Libermann et Kleemann.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{14} = C^{20}H^{4}\underline{(H^{2}O^{2})^{2}}(H^{2}O^{2})(O^{4})(O^{4})O^{2}.$

Atom... $C^{10}H^{10}O^{7} = (OH)^{2}.\overline{C^{6}H^{2}}(CO^{2}H).CH(OH).CH^{2}.CO^{2}H.$

On ne connaît que son anhydride, l'acide noroméconinacétique.

Acide noroméconinacétique.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{12}.$

Atom... $C^{10}H^{8}O^{6} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}\left\langle\begin{matrix}CO>O\\CH-CH^{2}.CO^{2}H.\end{matrix}\right.$

On l'obtient en chauffant dans un appareil à reflux l'acide méconinacétique, $C^{24}H^{12}O^{12}$, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge.

Il cristallise dans l'eau en longues lamelles, fusibles à 228 degrés; sa solution aqueuse se colore en bleu sous l'influence d'une petite quantité de perchlorure de fer, et en vert en présence d'un excès; elle réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal (L. et K.).

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^6Ba^2O^{12}$, est jaunâtre et anhydre à 120 degrés.

L'éther éthylique, $C^4H^4(C^{20}H^8O^{12})$, est en petits cristaux, fusibles à 130 degrés. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, mais moins facilement que l'acide libre, et paraît susceptible d'engendrer une combinaison analogue au noroméconinacétate de baryum.

IV

ACIDES $C^{28}H^{18}O^{14}$.

ACIDE IPÉCACUANHIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{18}O^{14}$.
Atom... $C^{14}H^{18}O^7$.

Acide encore mal connu, retiré, en 1850, de la résine d'ipéca (*Cephælis ipecacuanha*), par Willigh.

On fait bouillir la racine pulvérisée avec de l'alcool à 84 degrés, on précipite par l'acétate de plomb et on reprend le précipité par l'acide acétique dilué; le soluté est de nouveau précipité par le même sel, additionné d'un peu d'ammoniaque; on délaye le précipité dans l'éther et on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide ipécacuanhique, ainsi préparé, est rouge brun, amorphe, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ses solutés donnent avec le perchlorure de fer une coloration verte; il réduit les sels d'argent et de mercure.

Il existe plusieurs combinaisons plombiques, notamment un sel de plomb qui a pour formule :

$$C^{28}H^{16}Pb^2O^{14} + H^2O^2.$$

V

ACIDES $C^{52}H^{42}O^{14}$.

ACIDE CHOLOGLYCOLIQUE.

Équiv... $C^{52}H^{42}O^{14}$.
Atom... $C^{26}H^{42}O^7$.

Il a été obtenu par Lang, en 1875, par l'action de l'acide nitreux sur l'acide glycocholique.

On fait passer des vapeurs nitreuses dans une solution nitrique d'acide gly-

colique, maintenue à une température voisine de zéro; on sature par la baryte caustique en excès, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et on évapore la solution filtrée; une addition d'acide chlorhydrique met en liberté l'acide organique, qui n'a pu être amené à cristallisation. Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il donne de l'acide glycolique.

Le *sel de sodium*, $C^{52}H^{41}NaO^{14}$, se prépare en décomposant le sel barytique par le carbonate de sodium.

C'est une masse amorphe, transparente, très soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse, qui est faiblement alcaline, n'est pas troublée par les sels de baryum, de calcium et de magnésium. Avec les sels d'argent, de mercure, de cuivre, de zinc et de plomb, elle donne des précipités floconneux, solubles dans l'alcool, à peine solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{52}H^{41}BaO^{14} + 3Aq$, cristallise en tables minces, mal définies. Il se dissout dans l'alcool, qui l'abandonne à l'état amorphe par concentration.

Le *sel d'argent*, $C^{52}H^{41}AgO^{14}$, est un précipité gélatineux, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Bouilli avec de l'eau, il fond et reste, après le refroidissement, sous forme d'une masse résineuse (L.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{14}$.

BERTHELOT. — Chaleur de neutralisation de l'acide méconique. *Soc. chim.*, XLV, 76.

BRUNNER et SENHOFER. — Introduction directe du groupe carboxyle dans les phénols et les acides aromatiques. *Soc. chim.*, XXXV, 189.

DESCHAMPS. — Présence de l'acide méconique dans les capsules du *Papaver somniferum*. *Ann. chim. et phys.* [4], I, 457.

FEIST. — Nouvelles synthèses au moyen de l'acide déhydracétique. *Soc. chim.*, VII-VIII, 1120.

HOW. — Préparation de l'acide méconique. Action des halogènes. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVIII, 192.

KORFF. — Réduction de l'acide méconique : acide hydroméconique. *Ann. chim. et phys.* [4], VIII, 502.

LANG. — Acide chologlycolique. *Soc. chim.*, XXVI, 182.

LIEBERMANN et KLEEMANN. — Dérivés de l'acide opianique : acide norméconinacétique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 706.

LIEBIG. — Propriétés de l'acide méconique. *Ann. chim. et phys.*, LXVIII, 45.

ROBIQUET. — Sur l'acide méconique. *Ann. chim. et phys.*, V, 282 (1817).

— Préparation et propriétés de l'acide méconique. *Ibid.*, LI, 236 (1832).

— Note sur l'acide méconique. *Ibid.*, LXIII, 425.

SÉGUIN. — Premier mémoire sur l'opium : acide de l'opium. *Ann. chim. et phys.*, XCII, 225, 228 (1814).

SERTUERNER. — Sur l'acide de l'opium ou acide méconique. *Ann. chim. et phys.*, V, 30 (1817).

WILLIGK. — Composition de la racine d'ipéca : acide ipécacuanhique. *Ann. chim. et phys.*, XXXVII, 230.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{14}$.

I

ACIDES $C^{18}H^{6}O^{14}$.

I. — Acide ortho-phénoltricarbonique.

Équiv... $C^{18}H^{6}O^{14} = C^{18}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{4})^{3}$.
Atom... $C^{9}H^{6}O^{7} = OH.C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{3}$.

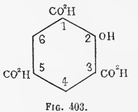


Fig. 403.

Syn. — *Acide oxytrimésique.*

En traitant le salicylate de sodium par le gaz carbonique, Ost a obtenu synthétiquement un acide phénoldicarbonique et un acide phénoltricarbonique, qu'il a caractérisé ensuite comme un acide oxytrimésique :

$$C^{14}H^{6}O^{6} + 2C^{2}O^{4} = C^{18}H^{6}O^{14}.$$

Jacobsen a obtenu le même corps en fondant avec la potasse le sulfamidotrimésate de potassium.

Pour le préparer, on chauffe du phénate de sodium bien sec, $C^{12}H^{5}NaO^{2}$, dans un courant de gaz carbonique, d'abord à 180 degrés, pour obtenir de l'acide salicylique, puis à 360 degrés, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de phénol, ce qui exige trois jours environ de chauffe pour 900 grammes de phénol sodique. On dissout le produit de la réaction dans l'eau, on acidule avec l'acide chlorhydrique, puis on précipite la liqueur filtrée par le chlorure de baryum, après avoir neutralisé exactement par l'ammoniaque. Après avoir décomposé le sel par un grand excès d'acide chlorhydrique, à chaud, l'acide libre est neutralisé par l'ammoniaque, précipité par le sulfate de magnésie et le sel magnésien est décomposé par l'acide chlorhydrique (Ost).

L'acide o-phénoltricarbonique cristallise en mamelons, avec une molécule d'eau, lorsqu'il se sépare d'une solution chaude et concentrée; dans une solution diluée, il se dépose en fines aiguilles, retenant deux molécules d'eau,

qu'il perd à 120 degrés; au-dessus de 180 degrés, il se scinde en gaz carbonique, phénol, acides salicylique et a-oxy-isophtalique.

Il est soluble dans 200 parties d'eau à 10 degrés et dans beaucoup moins d'eau bouillante; il est soluble dans l'alcool, surtout à chaud, beaucoup moins dans l'éther, insoluble dans le chloroforme; sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration rougeâtre, et non pas rouge foncé, comme l'a indiqué Ost (Jacobsen).

L'acide o-phénoltricarbonique est tribasique et monophénolique. Les sels neutres sont insolubles ou peu solubles dans l'eau.

Les *sels de potassium* et *d'ammonium* peuvent être obtenus en cristaux, le dernier sous forme d'aiguilles (O.).

Le *sel de sodium* n'a pas été obtenu à l'état cristallin.

Le *sel neutre de baryum*, $C^{18}H^{3}Ba^{3}O^{14} + 4 H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau, qu'on prépare en précipitant par le chlorure de baryum une solution de l'acide libre neutralisée par l'ammoniaque. Il devient anhydre à 200 degrés.

Le *sel acide*, $C^{18}H^{4}Ba^{2}O^{14} + 6 H^{2}O^{2}$, prend naissance lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum dans une solution saturée à froid d'acide libre.

Il est en petites aiguilles groupées en étoiles. Il perd à l'air une partie de son eau de cristallisation; à 120 degrés, il devient anhydre et commence à s'altérer vers 150 degrés. L'eau bouillante l'abandonne en prismes courts ou en longues aiguilles, suivant qu'il renferme plus ou moins d'eau de cristallisation.

Le *sel neutre de calcium*, $C^{18}H^{3}Ca^{3}O^{14} + 4 H^{2}O^{2}$, ressemble au sel barytique. A l'état anhydre, il se dissout assez facilement dans l'eau froide, qui l'abandonne par concentration en lamelles très allongées.

Le *sel acide de calcium* se prépare avec une solution chaude de l'acide libre et un excès de chlorure de baryum.

Il se dépose par le refroidissement en magnifiques aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, retenant six molécules d'eau, qui ne s'échappent que vers 160 degrés.

Le *sel de magnésium* est caractérisé par sa faible solubilité dans l'eau; il se précipite sous forme d'aiguilles lorsqu'on ajoute du sulfate de magnésium dans un soluté d'oxytrimésate neutre d'ammonium. Cette réaction a été utilisée par Ost pour purifier l'acide oxytrimésique : au bout de deux précipitations, la première à l'état de sel barytique, la seconde à l'état de sel magnésien, l'acide phénolique est parfaitement pur.

Le *sel neutre d'argent*, $C^{18}H^{3}Ag^{3}O^{14} + 3 H^{2}O^{2}$, est un précipité cristallin, soluble dans l'eau bouillante; il cristallise par le refroidissement en aiguilles réunies en amas sphériques. Il devient anhydre à 150 degrés, en prenant une couleur violette; à une température plus élevée, il se décompose brusquement, en se boursouflant (Ost).

II. — Acide oxytrimellithique.

Équiv... $C^{18}H^{6}O^{14} = C^{18}H^{4}(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{4})^{3} + 2H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{9}H^{6}O^{7} = OH.C^{6}H^{2}(\underline{CO^{2}H})^{3} + 2H^{2}O$.

Fig. 404.

Obtenu par Jacobsen en fondant avec de la potasse l'acide sulfotrimellithique :

$$C^{18}H^{6}O^{12}S^{2}O^{6} + 2KHO^{2} = H^{2}O^{2} + S^{2}K^{2}O^{6} + C^{18}H^{6}O^{14}.$$

Il cristallise en prismes vitreux, qui se décomposent à 245 degrés, en se décomposant; il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. Distillé avec de la chaux, il fournit du phénol. Chauffé à 230-240 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se scinde en gaz carbonique et acide m-oxybenzoïque.

Sa solution aqueuse est colorée en rouge brun foncé par le chlorure ferrique.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{3}Ba^{3}O^{14} + 5Aq$, cristallise en petits prismes, peu solubles dans l'eau, une fois formés.

II

ACIDES $C^{24}H^{12}O^{14}$.

ACIDE DE WISLICENUS.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{4} = C^{24}H^{10}(\underline{H^{2}O^{2}})(O^{4})^{3}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{7} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.C(OH)(CH^{2}.CO^{2}H)^{2}$.

Obtenu par Wislicenus en faisant bouillir avec de la potasse l'éther phtalyldimalonique. On sature le produit de la réaction par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther.

Liquide sirupeux, qui se transforme peu à peu en anhydride sous la cloche sulfurique.

Acide phtalyldiacétique.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^{12}$.

Atom... $C^{12}H^{10}O^{6} = \overbrace{CO.C^{6}H^{4}.C}^{O}(CH^{2}.CO^{2}H)^{2}$.

Cet anhydride cristallise en prismes courts, brillants, fusibles à 158 degrés. Il joue encore le rôle d'un acide bibasique. Chauffé avec les solutions alcalines, il reproduit les sels de son générateur.

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^{8}Ba^{2}O^{12} + 2H^{2}O^{2}$, est sous forme de très petits prismes.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{8}Ag^{2}O^{12}$, est un précipité blanc, anhydre, insoluble dans l'eau (W.).

III

ACIDES $C^{36}H^{24}O^{14}$.

ACIDE DE OTTO.

Équiv... $C^{36}H^{24}O^{14}$.
Atom... $C^{18}H^{14}O^{7}$.

On le prépare en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution alcaline d'acide benzoylglycolique :

$$2C^{4}H^{3}(C^{14}H^{5}O^{2})O^{6} + 5H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{36}H^{24}O^{14}.$$

Masse épaisse, à odeur désagréable, insoluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, soluble dans la benzine.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{22}Ba^{2}O^{14}$, est gommeux, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

IV

ACIDES $C^{50}H^{38}O^{14}$.

ACIDE ISOCHOLANIQUE.

Équiv... $C^{50}H^{38}O^{14}$.
Atom... $C^{25}H^{38}O^{7}$.

Dans l'oxydation de l'acide cholalique par le mélange chromique, Latschinow a obtenu, outre l'acide cholanique, un acide très rapproché de ce dernier, l'acide isocholanique, qu'on peut isoler en mettant à profit les faits suivants : le sel barytique est très peu soluble à froid ou à chaud, tandis que le cholanate se dissout aisément à froid ; la solution de ce dernier est abondamment préci-

pitée par le gaz carbonique, avec formation de cholanate acide de baryum, alors qu'il trouble à peine celle de l'isocholanate; enfin, le nouvel acide donne naissance à un sel acide de potassium, peu soluble dans l'eau, encore moins dans l'alcool, et l'acide cholanique ne présente rien de semblable.

Pour le préparer, on transforme le sel acide de potassium en sel d'argent; on convertit ce dernier, au moyen de l'iodure de méthyle, en éther méthylique, qu'on saponifie par la baryte.

L'acide isocholanique cristallise dans l'alcool faible en écailles blanches, fines et nacrées, ou en aiguilles réunies en faisceaux. Il est anhydre et fond à 247 degrés sans décomposition. Il est plus soluble que les acides cholanique et choléocamphorique, 1 partie de chacun de ces corps exigeant :

	Acide isocholanique.	Acide cholanique.	Acide choléocamphorique.
Eau..............	4500	10693	6797
Éther pur.........	550	3726	2771
Alcool à 94 %.....	11	»	39,4
Alcool absolu.....	»	39	10,5.

Son pouvoir rotatoire est dextrogyre. Déterminé avec une solution alcoolique, contenant 1,933 pour 100 centimètres cubes, il a pour valeur :

$$[\alpha]_D = + 73°,3.$$

Il se résinifie sous l'influence de l'acide nitrique (D = 1,2), sans fournir d'acide choléocamphorique.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{50}H^{35}K^3O^{14}$, cristallise en fines aiguilles, réunies en boules; il est très soluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool.

Le *sel acide de potassium*, $C^{50}H^{37}KO^{14}$, est caractéristique : c'est un précipité cristallin, anhydre, soluble à 17 degrés dans 304 parties d'eau; il est encore moins soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum neutre*, $C^{50}H^{35}Ba^3O^{14} + 3H^2O^2$, préparé avec l'acide libre et l'eau de baryte, est un corps blanc, amorphe; il se dissout dans 300 parties d'eau froide et sa solubilité diminue à chaud; il est insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par le gaz carbonique; à l'évaporation, elle laisse déposer un sel qui répond à la formule $C^{50}H^{36}Ba^2O^{14}$.

Le *sel de plomb*, $C^{50}H^{35}Pb^3O^{14} + 2H^2O^2$, est un précipité gélatineux, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de cuivre*, $C^{50}H^{35}Cu^3O^{14}.\ 2CuO + 3H^2O^2$, est un précipité bleu, amorphe, volumineux, qu'on obtient en décomposant le sel ammoniacal par l'acétate de cuivre. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{50}H^{35}Ag^3O^{14}$, est un précipité amorphe, dense, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'*éther triméthylique*, $3C^2H^2(C^{50}H^{38}O^{14})$, préparé par double décomposition avec le sel de plomb et l'iodure de méthyle, est en lamelles fusibles à 135-136 degrés.

L'*éther monométhylique*, $C^2H^2(C^{50}H^{38}O^{14})$, se comporte comme un acide bibasique ; le sel de baryum a pour formule $C^2H^2(C^{50}H^{36}Ba^2O^{14})$.

L'*éther triéthylique*, $3\,C^4H^4(C^{50}H^{38}O^{14})$, cristallise dans l'alcool faible en aiguilles aplaties, fusibles vers 45 degrés (L.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{14}$.

JACOBSEN. — Sur les acides sulfamiques et les oxy-acides dirivés du mésitylène. *Soc. chim.*, XXXVI, 588. — Acide oxytrimésique. *Ibid.*, 593.
LATSCHINOW. — Acides isocholanique et isobilianique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 262, 523.
— Acides dérivés de l'acide cholalique. *Ibid.*, XLVI, 490, 818, 874.
OST. — Sur la synthèse d'acides polybasiques au moyen de l'acide salicylique et du gaz carbonique. *Soc. chim.*, XXVIII, 125.
OTTO. — Sur l'acide benzoylglycolique. *Ann. der Chem. und. Pharm.*, CXLV, 350.
REIMER. — Action du chlorofome sur les acides α et β-isophtaliques en solution alcaline. *Soc. chim.*, XXXI, 328.
REIMER et TIEMANN. — Acides o- et p-aldéhydophtaliques. *Soc. chim.*, XXX,289, 293.
WISLICENUS. — Acide phtalyldiacétique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXXII, 80.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{14}$.

I

ACIDE PHTALYLOXYMALONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^8O^{14} = C^{22}H^6O^4(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.

Atom... $C^{11}H^8O^7 = \overline{CO.C^6H^4.C}(OH).CH(CO^2H)^2$ (CO et C reliés par O).

Wislicenus a préparé l'éther diéthylique de l'acide éthylique correspondant :

$$2\,C^4H^4[C^{22}H^6O^4(C^4H^6O^2)(O^4)^2],$$

en ajoutant à une solution d'éther phtalylmalonique (une molécule), une molécule de sodium dissous dans 12 parties d'alcool absolu. Le dérivé sodique, qui se dépose peu à peu, est décomposé par un acide.

Cet éther est un liquide épais, que les alcalis dédoublent à l'ébullition en alcool, acides phtalique et malonique.

Le *dérivé sodique*, $C^{34}H^{19}NaO^{14}$, est en prismes vitreux, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid. Sa solution aqueuse concentrée est précipitée par la soude sous forme d'un liquide huileux qui se solidifie lentement.

Le *dérivé cuivrique*, $C^{34}H^{19}CuO^{14} + H^2O^2$, est un précipité verdâtre, qui cristallise dans l'alcool en prismes verts, fusibles au-dessus de 90 degrés. Chauffé vers 100 degrés, il se décompose avec formation de benzoate de cuivre (W.).

II

ACIDE PHTALYLOXYÉTHYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{26}H^{12}O^{14} = C^{22}H^7(C^4H^5)H^{14}$.
Atom... $C^{13}H^{12}O^7 = CO.C^6H^4.C(OH).C(C^2H^5)(CO^2H)^2$.

On l'obtient en décomposant à froid l'éther diéthylique correspondant par une quantité calculée de potasse alcoolique.

Il est instable, car il se dédouble au moment de sa mise en liberté en acides phtalique et éthylmalonique.

Le *sel de potassium*, $C^{26}H^9K^3O^{14}$ (à 100 degrés), est précipité par l'alcool, de sa solution aqueuse, en lamelles déliquescentes.

Le *sel d'argent*, $C^{26}H^9Ag^3O^{14}$, est un précipité amorphe.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4[C^{26}H^{10}(C^4H^6O^2)O^{12}]$, prend naissance lorsqu'on chauffe à 100 degrés l'iodure d'éthyle avec le dérivé sodique de l'éther phtalyloxyéthylmalonique (Wislicenus, *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CCXXXXII, p. 46 à 52).

V

ACIDES $C^{4n}H^{2n-16}O^{14}$.

I

ACIDES NAPHTOLGLYCURONIQUES.

Équiv... $C^{32}H^{16}O^{14}$.
Atom... $C^{16}H^{16}O^7$.

1° ACIDE α.

L'α et le β-naphtol, ingérés avec les aliments, s'éliminent dans les trente-six heures par les urines à l'état d'acides naphtolglycuroniques, qu'on isole facilement en mettant à profit l'insolubilité de leurs sels de plomb. A cet effet, l'urine est précipitée par l'acétate de plomb ; le précipité, lavé à l'eau froide, séché à l'air, est trituré avec de l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,12 et le magma est épuisé par l'éther. Ce dernier, à l'évaporation, abandonne un

résidu sirupeux qui, additionné d'un peu d'eau, se prend immédiatement en une bouillie cristalline dans le cas du β-naphtol, la cristallisation étant plus lente avec l'α-naphtol :

$$C^{20}H^6(H^2O^2) + C^{12}H^{10}O^{14} = H^2O^2 + C^{32}H^{16}O^{14}.$$

L'acide α cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 202-203 degrés, dédoublables par les acides minéraux en α-naphtol et acide glycuronique, $C^{12}H^{10}O^{14}$.

Lorsqu'on additionne avec précaution sa solution aqueuse ou chloroformique d'acide sulfurique concentré, il se fait au contact des deux couches une belle coloration vert émeraude, qui passe bientôt au vert sale. Dans les mêmes conditions, l'isomère β donne une coloration vert bleuâtre.

2° Acide β.

Équiv... $C^{32}H^{16}O^{14} + 2H^2O^2$.
Atom ... $C^{16}H^{16}O^7 + 2H^2O$.

Purifié par des lavages au chloroforme et cristallisation dans l'eau bouillante, il se présente sous forme de longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, fort peu dans le chloroforme. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés et fond à 150 degrés ; son pouvoir rotatoire, qui est lévogyre, a pour valeur :

$$[\alpha]_D = -88°.$$

Les acides minéraux le dédoublent en β-naphtol et en acide glycuronique.

Le *sel de calcium*, $C^{32}H^{15}CaO^{14} + 2H^2O^2$, est très soluble dans l'eau. A 100 degrés, il perd la moitié de son eau de cristallisation (L. et N.).

II

ACIDE HESPÉRIQUE.

Équiv... $C^{44}H^{28}O^{14}$.
Atom ... $C^{22}H^{28}O^7$.

Acide encore mal défini, trouvé par Tanret dans l'écorce d'oranges amères, où il accompagne l'acide aurantiamarique.

Pour le préparer, on épuise les écorces d'orange par de l'alcool à 60 degrés ; on évapore, et le résidu, bien privé d'alcool, est agité avec du chloroforme ; l'extrait chloroformique, repris par de l'alcool froid, laisse comme résidu une poudre cristalline ; c'est l'acide de Tanret.

L'acide hespérique est un acide faible, qui se présente sous forme de fins cristaux, aciculaires, blancs, insipides, non volatils. Il est insoluble dans l'eau et dans l'éther, fort peu dans l'alcool froid ; il exige 100 parties environ d'alcool à 90 degrés bouillant pour se dissoudre et seulement 60 parties de chloroforme.

Il donne avec la potasse, la soude et la chaux des sels incristallisables, solubles dans l'eau, décomposables par un courant de gaz carbonique. Il ne se combine pas avec l'ammoniaque.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{14}$.

LESNIK et NENCKI. — Transformation de l'α et du β-naphtol dans l'organisme : acides naphtolglycuroniques. *Soc. chim.*, XLVI, 878.

TANRET. — Sur les principes immédiats de l'écorce d'oranges amères : acide hespérique. *Soc. chim.*, XLVI, 500.

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{14}$.

I

ACIDE GLAUCOMÉLANIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{6}O^{14}$ (?).
Atom... $C^{12}H^{6}O^{7}$.

Acide à formule douteuse, obtenu par Wöhler et Merklein en abandonnant à l'air de l'acide ellagique, $C^{28}H^{6}O^{16}$, dissous dans une lessive de potasse moyennement concentrée ; il se forme peu à peu un dépôt noir de glaucomélanate de potassium.

Ce sel, auquel les auteurs donnent pour formule :

$$C^{24}H^{4}K^{2}O^{14} + H^{2}O^{2},$$

est une poudre cristalline, noire, peu soluble dans l'eau froide, à laquelle elle communique une coloration pourpre. Il est insoluble dans l'alcool ; il se dissout dans la potasse avec une coloration vert émeraude. Il reproduit de l'ellagate de potassium lorsqu'on le chauffe avec de l'eau et de l'acide ellagique avec l'acide chlorhydrique, propriété qui s'accorde peu avec la formule ci-dessus.

II

ACIDES $C^{28}H^{10}O^{14}$.

I. — Acide glaucohydroellagique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^7 = CH^2 \begin{cases} C^6H(OH)^3 \\ CH(OH)^2.CO^2H \end{cases}$ (?).

Il a été préparé par C. Rembold en soumettant l'acide ellagique, $C^{28}H^6O^{16}$, à l'action de l'amalgame de sodium. Cobenzl le prépare en traitant l'acide, pendant trois heures, par son poids de sodium à l'état d'amalgame à 4 pour 100.

Il est en petites aiguilles soyeuses, d'un jaune pâle, peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool. Ses solutions sont colorées en violet, puis en brun par le chlorure de chaux; en bleu, puis en vert, par le chlorure ferrique, et cette dernière coloration vire au brun sous l'influence du carbonate sodique. Il réduit le nitrate d'argent, se colore en jaune sous l'influence de l'acide azotique et en brun par l'ammoniaque; avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, on développe une belle coloration pourpre.

C'est un acide faible, dont les sels alcalino-terreux se colorent rapidement à l'air, sans doute en raison de sa fonction phénolique (R.).

II. — Acide catellagique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^7$.

En chauffant à 160 degrés un mélange intime d'acide arsénieux et d'acide protocatéchique, Hugo Schiff a signalé la formation d'un acide analogue à l'acide ellagique, l'acide catellagique, formé d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^6O^8 = H^2O^2 + C^{28}H^{10}O^{14}.$$

Il prend encore naissance lorsqu'on abandonne à l'air une solution alcaline d'acide protocatéchique.

Il jouit de propriétés analogues à celles de l'acide ellagique; il se dissout en rouge orangé dans l'acide nitrique (S.).

III

ACIDES $C^{32}H^{14}O^{14}$.

Acide diorsellique.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^{14}$.
Atom... $C^{16}H^{14}O$;

(Voy. *Acide lécanorique.*)

IV

ACIDES $C^{34}H^{16}O^{14}$.

ACIDE ÉVERNIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{16}O^{14}$.
Atom... $C^{17}H^{16}O^{7}$.

L'acide évernique, homologue de l'acide lécanorique, a été retiré, en 1848, par Stenhouse de l'*Evernia prunasti* (Lichens). On fait macérer ce lichen avec de l'eau et un lait de chaux, on précipite par l'acide chlorhydrique; le dépôt jaune, floconneux qu'on obtient ainsi, est repris par l'alcool bouillant, de manière à n'en dissoudre que les deux tiers; par le refroidissement, l'acide se dépose en petits cristaux jaunâtres. Le résidu non dissous, beaucoup moins soluble, est constitué par de l'acide usnique.

L'acide évernique est en petites sphères cristallines, fusibles à 164 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther, avec une réaction acide; il est inodore et insipide. A la distillation sèche, il engendre de l'orcine et des produits empyreumatiques. La baryte bouillante le dédouble d'ailleurs en orcine et en acide éverninique, $C^{18}H^{10}O^{8}$:

$$C^{34}H^{16}O^{14} + H^{2}O^{2} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{4} + C^{18}H^{10}O^{8}.$$

L'*évernate de potassium*, $C^{34}H^{15}KO^{14}$, cristallise dans l'alcool faible en petits cristaux soyeux.

Le *sel barytique*, $C^{35}H^{15}BaO^{14} + Aq$, est fort peu soluble dans l'eau; l'alcool chaud le dissout et le laisse déposer en petits prismes.

V

ACIDES $C^{36}H^{18}O^{14}$.

1° ACIDE α-USNIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^{14}$.
Atom... $C^{18}H^{18}O^{7}$.

Cet acide, dont la formule est encore incertaine, a été trouvé par Knop, Rochleder et Heldt dans plusieurs lichens, notamment les *Usnea florida*, *U. hirta*, *U. plicata*, *U. barbata*, ainsi que dans le *Cladonia rungiferina*, le *Parmelia purpuracea*, le *Ramalina calicaris*. D'après Stenhouse, le même corps accompagne l'acide évernique dans l'*Evernia prunasti*, et Paterno l'a retiré du *Zeora sordida*.

Pour le préparer, on fait macérer les lichens avec de l'éther pendant quelques jours; on filtre, on chasse l'éther et on reprend le résidu par l'alcool bouillant; l'acide, qui se dépose par le refroidissement, est purifié par des lavages à l'alcool.

Stenhouse fait macérer l'*Usnea barbata*, pendant une demi-heure, avec une solution étendue de carbonate sodique et précipite le soluté par de l'acide chlorhydrique; on reprend le précipité par un lait de chaux, vers 40 degrés, et on précipite par l'acide chlorhydrique. Il se dépose des flocons jaunes, qu'on fait bouillir avec de la chaux, afin d'obtenir un sel insoluble, qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on décompose par l'acide chlorhydrique.

On peut encore traiter l'acide brut par 20 parties d'eau bouillante, ajouter de la soude jusqu'à dissolution complète et faire cristalliser le sel de sodium. Additionnée d'acide acétique, la solution alcoolique de ce sel laisse déposer l'acide usnique en fines aiguilles (S.). Hesse le purifie par cristallisation dans l'acide acétique bouillant et décoloration au noir lavé; Salkowski recommande l'emploi de la benzine bouillante. D'après Paterno, le rendement est de 9 pour 100 avec le *Zeora sordida*, traité par le chloroforme ou par l'éther.

Thomson a extrait du *Parmelia parietina* un précipité qu'il a nommé *pariétine*, et qui n'est autre chose que de l'acide usnique.

L'acide usnique est sous forme de prismes jaune de soufre, fusibles à 200 degrés (Knop), à 203 degrés (Hesse), à 197 degrés (Paterno). Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble à chaud dans l'éther, la benzine, l'acide acétique, l'essence de térébenthine. Ses solutions salines sont précipitées en jaune par les acides. Soumis à la distillation sèche, il donne un sublimé et une liqueur empyreumatique, qui ne renferme de β-orcine que lorsqu'il est mélangé d'acide cladonique (S.).

Les alcalis le dissolvent aisément; si la solution renferme un excès d'alcali, elle s'oxyde rapidement à l'air, devient cramoisie, puis noirâtre.

Tandis que l'acide chlorhydrique est à peu près sans action sur lui, l'acide nitrique le transforme à chaud en une matière résineuse jaune; l'acide sulfurique le dissout en jaune et le soluté est précipité par l'eau. Le chlore l'attaque et le résinifie.

C'est un acide faible, dont les sels sont décomposés par tous les acides, même l'acide carbonique. Les sels alcalins sont peu solubles dans l'eau; les autres, encore moins solubles, se dissolvent dans l'alcool, et l'éther leur enlève de l'acide usnique.

L'*usnate de potassium*, $C^{36}H^{15}KO^{14} + 3\,H^2O^2$, s'obtient avec l'acide libre et une solution bouillante de carbonate de potassium. Il cristallise par le refroidissement en lames incolores, peu solubles à froid; on le purifie par cristallisation dans l'alcool faible. La solution mousse comme de l'eau de savon et une grande quantité d'eau en sépare un sel acide, floconneux.

Le *sel sodique* cristallise en aiguilles soyeuses, d'un jaune pâle, peu solubles dans l'alcool.

Le *sel d'ammonium* se dépose en aiguilles lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution alcoolique d'acide usnique.

Le *sel de calcium* s'obtient au moyen d'un lait de chaux; la solution, qui est jaune, se trouble à l'ébullition et il se précipite un sel insoluble en petits cristaux rhomboïdaux, d'un jaune foncé. La formation de ce sel est caractéristique (S.).

Le *sel de baryum* cristallise facilement dans l'alcool étendu (Knop).

Le *sel de cuivre* est un précipité vert (Knop).

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités blancs; le dernier noircit rapidement à la lumière.

Chauffé à 150 degrés avec trois à quatre fois son poids d'alcool, l'acide usnique fournit un nouvel acide cristallisable, fusible à 175 degrés, l'*acide décarbusnique*, $C^{30}H^{16}O^{10}$. Dissous dans 3 parties d'acide sulfurique froid, et jeté après trois heures de chauffe à 60 degrés dans 15 parties d'eau, l'acide usnique fournit un nouveau corps, l'*acide usnolique* de Stenhouse et Groves, $C^{54}H^{16}O^{20}$, corps qui cristallise en prismes jaunes, fusibles à 213°,5. Paterno admet la formule $C^{52}H^{24}O^{20}$.

2° Acide β-usnique.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^{14}$.
Atom... $C^{18}H^{18}O^{7}$.

Syn. — *Acide cladonique.*

O. Hesse a admis l'existence de deux acides usniques α et β, le premier fondant à 203 degrés, le second à 175 degrés. Ce dernier, qui a été retiré du *Cladonia rungiferina*, donne à la distillation sèche de la β-orcine (Stenhouse).

L'acide cladonique cristallise en aiguilles d'un jaune de soufre; il se comporte d'ailleurs comme son isomère vis-à-vis des réactifs.

VI

ACIDES $C^{38}H^{20}O^{14}$.

ACIDE BARBATIQUE.

Équiv... $C^{38}H^{20}O^{14}$.
Atom... $C^{19}H^{20}O^{7}$.

Il a été trouvé par Groves et Stenhouse, à côté de l'acide usnique, dans l'*Usnea barbata*.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles ou en longues lamelles, fusibles à 186 degrés. A la distillation sèche, ou mieux bouilli avec un lait de chaux, il donne de l'acide carbonique et de la β-orcine, $C^{16}H^{10}O^{4}$.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{14}$.

COBENZL. — Action de l'hydrogène naissant sur l'acide ellagique. *Soc. chim.*, XXXVI, 117.
GROVES et STENHOUSE. — Sur l'acide usnique et ses produits de décomposition. *Soc. chim.*, XXXVIII, 522.
— Acide barbatique de l'*Usnea barbata*. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCIII, 302.
HELDT et ROCHLEDER. — Sur l'acide usnique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLVIII, 12.
HESSE (O.). — Sur l'acide évernique. *Répert. de chim. pure*, 121 (1862).
KNOP. — Sur l'acide usnique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLIX, 103.
MERKLEIN et WÖHLER. — Acide glaucomélanique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLV, 138.
PATERNO. — Recherches sur l'acide usnique. *Soc. chim.*, XXVI, 568.
REMBOLD. — Sur quelques dérivés galliques. *Soc. chim.*, XV, 121.
SALKOWSKI. — Recherches sur l'acide usnique. *Soc. chim.*, XXVI, 221.
SCHIFF (Hugo). — Sur l'acide protocachoutannique et les anhydrides des acides-phénols; acide catellagique. *Soc. chim.*, XXXIX, 472.
STENHOUSE. — Préparation de l'acide usnique. *Soc. chim.*, XIV, 458.
— Analyse de l'*Evernia prunasti*. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXVIII, 83.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{14}$.

I

ACIDE QUERCÉTIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{14} + 3H^2O^2$.
Atom ... $C^{15}H^{10}O^7 + 3H^2O$.

La quercétine, d'après Hlasiwetz et Pfaundler, est une combinaison de morin et d'acide quercétique. Traitée par la potasse fondante, elle donne de l'acide quercétique, lequel, à son tour, se dédouble par oxydation et hydratation en acides quercimérique et protocatéchique.

Pour préparer l'acide quercétique, on chauffe 1 partie de quercétine avec 3 parties de potasse caustique, jusqu'à ce qu'une prise d'essai donne avec l'eau une coloration rouge pourpre sur les bords.

Il cristallise en aiguilles fines, soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution, qui réduit les sels d'argent, donne avec le perchlorure de fer une coloration intense, d'un bleu noir. Fondu avec la potasse caustique, il donne finalement de l'acide protocatéchique, $C^{14}H^6O^8$. Avec le chlorure acétique, il fournit un *dérivé diacétylé :*

$$2C^4H^2O^2(C^{30}H^{10}O^{14}),$$

qui cristallise dans l'alcool en aiguilles prismatiques; sa solution, qui réduit les sels d'argent et de cuivre, est à peine colorée par les sels ferriques (P.).

II

ACIDE BENZHYDROLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{14} = C^{32}H^{10}(H^2O^2)(O^4)^3$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^7 = (CO^2H.C^6H^4)^2.C(OH).CO^2H$.

Obtenu à l'état de sel par Graebe et Juillard en chauffant pendant deux ou trois minutes, à 110-115 degrés, l'acide diphtalylique, $C^{32}H^{10}O^{12}$, avec une lessive de soude à 40 pour 100.

L'acide libre n'est pas stable, car, dès qu'on cherche à l'isoler de sa solution sodique par l'acide chlorhydrique, il ne donne que son anhydride.

ANHYDRIDE BENZHYDROLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{16}H^{10}O^6 = CO^2H.C^6H^4.\overbrace{C(CO^2H).C^6H^4.CO}^{O}$.

Il est en cristaux microscopiques, peu solubles dans l'eau froide et dans le chloroforme, davantage dans l'éther et encore plus dans l'alcool. A une brusque chaleur, il fond vers 170 degrés en se décomposant; chauffé pendant longtemps à 140-150 degrés, il perd de l'acide carbonique et se convertit en anhydride benzhydroldicarbonique; chauffé à 170 degrés avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il se change en un acide bibasique, l'acide diphénylméthane-dicarbonique, $C^{32}H^{12}O^{12}$.

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{32}H^{10}O^{12})$, se prépare avec l'anhydride, l'esprit de bois et l'acide chlorhydrique.

Il est en cristaux brillants, très solubles dans l'alcool chaud, fusibles à 147-148 degrés (G. et J.).

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{32}H^{10}O^{12})$, est en prismes cannelés, fusibles à 108 degrés, très solubles dans l'alcool.

III

ACIDE CARBUSNIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{16}O^{14}$.
Atom... $C^{18}H^{16}O^7$.

Il existe à l'état naturel, à côté de l'acide usnique, dans l'*Usnea barbata* (Hesse, Salkowski), et dans le *Zeora sordida* (Paterno). On l'extrait de ce dernier lichen au moyen de l'éther (P.).

Il cristallise en prismes jaunes, appartenant au système monoclinique (Strüver), fondant à 195°,4 . Il est peu soluble dans l'alcool, soluble dans 334 parties d'éther à 20 degrés. Chauffé à l'ébullition avec de l'alcool, il se dédouble en gaz carbonique et en décarbusnine; avec la potasse, on obtient du gaz carbonique, de l'acide pyro-usnétique et de l'acide pyro-usnique.

Hesse admet la formule $C^{38}H^{16}O^{16}$.

Le *sel de potassium*, $C^{38}H^{15}KO^{16} + H^2O^2$, cristallise avec une molécule d'eau dans l'alcool à 93 degrés en prismes plats, jaunes ; dans l'alcool dilué, en prismes d'un jaune pâle, retenant trois molécules d'eau (Hesse).

Le *sel de sodium*, $C^{38}H^{15}NaO^{14}$, cristallise en aiguilles (Spica).

Avec les bases alcalino-terreuses, l'acide carbusnique donne des sels neutres qui sont incolores, et des sels basiques qui sont jaunes.

Le *sel basique de chaux* s'obtient en faisant bouillir l'acide avec de l'eau de chaux (Salkowski).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{14}$.

GRAEBE et JUILLARD. — Acide benzhydroltricarbonique et anhydride correspondant. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXXII, 232.

HESSE. — Recherches sur l'acide carbusnique. *Ann. der Chem. und Pharm* , CXXXVII, 241.

HLASIWETZ. — Acide quercétique. *Soc. chim.*, IX, 67.

HLASIWETZ et PFAUNDLER. — Recherches sur le morin, la maclurine et la quercétine. *Soc. chim.*, IV, 146.

LIEBERMANN. — Dérivés de la quercétine. *Soc. chim.*, XLIII, 484; XLIV, 382.

PATERNO. — Recherches sur le *Zeora sordida*. *Soc. chim.*, XXVI, 568.

— Acide pyro-usnique. *Gazzetta chim. ital.*, XII, 238.

SALKOWSKI. — Recherches sur l'acide carbusnique. *Deuts. chem. Gesellsch.*, VIII, 1459.

STRUVER. — Acide carbusnique. *Jahresb. der Chem.*, 831 (1878).

VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{14}$.

ACIDE PURPURINE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^8O^{14} = C^{30}H^2O^4(H^2O^2)^3(O^4)$.
Atom... $C^{15}H^8O^7 = C^{14}H^4(OH)^3O^2.CO^2H$.

SYN. — *Pseudopurpurine.*

Il a été trouvé dans la purpurine commerciale par Schiffert et Schützenberger et décrit d'abord sous le nom de pseudopurpurine.

Pour le préparer, on traite la purpurine de Kopp, préparée à froid, par de

l'eau chargée de carbonate de soude ; on opère à froid et rapidement ; la dissolution limpide est saturée par un acide et le précipité très divisé est mis en suspension à froid dans un grand volume d'alcool ; celui-ci se colore en brun et dissout de la purpurine hydratée ; on renouvelle l'alcool quatre ou cinq fois, jusqu'à ce qu'il ne se colore plus qu'en rouge faible (Rosenstiehl). On peut aussi épuiser la purpurine brute par le chloroforme (Liebermann et Plath).

La pseudopurpurine cristallise en petites lamelles rouges, fusibles à 218-220 degrés, en se décomposant. Au-dessus de 160 degrés, à l'état sec, elle commence à se dédoubler en gaz carbonique et en purpurine :

$$C^{30}H^{8}O^{14} = C^{2}O^{4} + C^{28}H^{8}O^{10}.$$

Elle est à peine soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool ; les dissolutions s'altèrent à l'ébullition, et les solutés renferment de la purpurine ; elle se dissout à chaud, en petite quantité, dans le chloroforme et la benzine, véhicules qui l'abandonnent à l'état cristallisé. Les carbonates alcalins, en dissolution dans l'eau, la dissolvent à froid sans altération, en se colorant en rouge : l'alcool en précipite un sel que l'eau dédouble en pseudopurpurine libre et en un sel plus alcalin. Cette propriété a été mise à profit pour obtenir un produit cristallisé parfaitement pur : on abandonne à l'air la dissolution alcaline, additionnée d'alcool, tant qu'elle dépose des lamelles brillantes d'un rouge foncé, qu'on débarrasse de l'eau mère par des lavages à l'eau froide.

Elle se dissout à froid dans une solution de bicarbonate sodique, avec une couleur d'un rouge orangé ; elle déplace l'acide carbonique des carbonates alcalino-terreux, caractère qui révèle sa nature acide et la distingue nettement des autres principes colorants de la garance ; aussi, ne teint-elle les mordants d'alumine et de fer que dans l'eau distillée, et non en présence d'une eau calcaire. Les nuances sont caractéristiques : les mordants d'alumine se colorent en violet rouge et en rose violacé, comme avec l'alizarine, mais les nuances sont plus vives ; les mordants de fer se colorent en gris violacé. Malheureusement toutes ces teintes sont peu stables ; le passage au savon, loin de les aviver, les dégrade rapidement. La facilité avec laquelle elle est précipitée par les sels calcaires, ainsi que son peu de stabilité, s'oppose à son emploi en teinture.

Elle se dissout partiellement dans l'eau alunée, pour donner une solution rose et fluorescente, comme celle de la purpurine, celle-ci prenant naissance dès que la température s'élève au-dessus de 50-60 degrés ; le soluté est précipité par les alcalis sous forme d'une laque rose, employée dans la peinture à l'huile et en impression sur tissus. L'usage de cette laque est fort ancien, car Robiquet et Colin en parlent, dès l'année 1826, dans leur beau mémoire sur la garance (*Ann. chim. et phys.*, t. XXXIV, p. 225).

Chauffé à 180 degrés avec de l'anhydride acétique, elle engendre de la triacétylpurpurine (Plath). Mise en suspension dans l'eau de brome, elle fournit à l'ébullition de la bromopurpurine. Elle est attaquée par l'amalgame de sodium, en dissolution dans le bicarbonate sodique ; la coloration rouge orangé passe

au jaune brun, et le contact de l'air ramène la teinte primitive; il se forme un produit d'addition très instable (R.).

Lorsqu'on introduit de la poudre de zinc dans sa solution sulfurique fraîche, la teinte rouge vire peu à peu au jaune vert et une affusion d'eau précipite un produit de réduction, qui se colore par des lavages à l'eau. C'est évidemment un produit analogue à l'indigo blanc, qui prend naissance avec la plupart des oxyanthraquinons. C'est probablement à cet état qu'il existe dans la garance, le *rubian* de Schunck, par exemple, étant une combinaison incolore, qui se dédouble en glucose et en alizarine. En résumé, la pseudopurpurine est un principe immédiat contenu dans la garance et qui présente d'étroites relations avec les autres principes colorants de cette racine :

Pseudopurpurine	$C^{30}H^{8}O^{14}$.
Orange de garance........................	$C^{30}H^{8}O^{12}$.
Purpurine................................	$C^{28}H^{8}O^{10}$.
Purpuroxanthine..........................	$C^{28}H^{8}O^{8}$.

Ces matières colorantes se produisent aux dépens de la pseudopurpurine, dans les conditions du travail industriel, puisque l'eau chaude suffit pour déterminer le départ de l'acide carbonique. Le produit principal est la purpurine et son hydrate, l'orange de garance, la purpuroxanthine ne se formant qu'en petite quantité.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{14}$.

Liebermann et Plath. — Préparation et propriétés de la pseudopurpurine. *Soc. chim.*, XXX, 311.
Plath. — Sur les matières colorantes de la garance. *Soc. chim.*, XXVII, 463; XXVIII, 411.
Rosenstiehl. — Recherches sur les matières colorantes de la garance. *Ann. chim. et phys.* [5], XIII, 248.
Schutzenberger et Schiffert. — Recherches sur les matières colorantes de la garance. *Soc. chim.*, II, 218; III, 274; IV, 12.

IX

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{14}$.

I

GALLINE.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{14} = C^{40}H^{6}O^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{4}(O^{4})$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^{7} = O[C^{6}H^{2}(OH)^{2}]^{2}.CH.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

On l'obtient aisément en faisant agir, pendant quelques heures, la poudre de zinc à chaud sur la galléine, $C^{40}H^{10}O^{14}$, de préférence en solution ammoniacale, jusqu'à ce qu'on ait constaté, par un essai, la formation de céruléine

sous l'influence de l'acide sulfurique ; on acidule alors la solution et on l'épuise avec de l'éther :

$$C^{40}H^{10}O^{14} + 2H^2 = C^{40}H^{14}O^{14}.$$

A l'évaporation, l'éther abandonne la galline en fines aiguilles incolores qui rougissent rapidement à l'air ; elle est très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, beaucoup moins dans l'eau. L'acide sulfurique la transforme aisément en *céruline*, $C^{40}H^{12}O^{12}$.

Elle décompose les carbonates et joue le rôle d'un acide monobasique, caractère qui n'appartient pas à son générateur (Buchka).

A l'ébullition, avec de l'acide sulfurique dilué et de la poudre de zinc, elle se convertit en *gallol*, $C^{40}H^{16}O^{12}$, corps qu'on obtient plus aisément par l'hydrogénation de la galléine en solution acide.

La *tétracétylgalline*, $4C^4H^2O^2(C^{40}H^{14}O^{14})$, se prépare avec la galline et l'anhydride acétique. Elle cristallise en lamelles incolores, fusibles à 220 degrés, solubles dans l'alcool et dans la benzine (B.).

II

ACIDE DE LINK.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{14}$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^7$.

On ne connaît que son anhydride, la dirésorcine-phtaléine.

DIRÉSORCINE-PHTALÉINE.

Équiv... $C^{40}H^{12}O^{12} + 11\,Aq.$
Atom... $C^{20}H^{12}O^6 + 5\,{}^1/_2\,H^2O = \begin{matrix}(OH)^2.C^6H^2\\(OH)^2.C^6H^2\end{matrix}\Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix}C^6H^4\\O\end{matrix} \Big\rangle CO + 5\,{}^1/_2\,H^2O.$

Obtenue par Link en chauffant à 110-115 degrés un mélange de 10 grammes de dirésorcine, 7gr,5 d'anhydride phtalique et 12 grammes de chlorure de zinc.

On chauffe 10 parties de dirésorcine, séchée à 120 degrés, avec 6,8 parties d'anhydride phtalique et 20 parties d'acide sulfurique ; la température est maintenue pendant deux heures à 120 degrés ; on laisse refroidir et on précipite par l'eau. Il se dépose une masse violette, qu'on lave à l'eau froide et qu'on dissout dans l'eau bouillante, pour laisser de côté une phtaléine insoluble ; par le refroidissement, l'anhydride se dépose à l'état cristallin (Benedikt et Julius).

Cet anhydride cristallise dans l'eau en lamelles argentées, dans l'acide acétique en longues aiguilles incolores, noircissant vers 245 degrés, sans entrer en fusion, et perdant vers 120 degrés son eau de cristallisation.

Il se dissout dans les alcalis avec une couleur bleu indigo. Réduit par le zinc et la soude, il se transforme en acide $C^{40}H^{16}O^{14}$. Il fournit avec le brome un tétradérivé, $C^{40}H^{8}Br^{4}O^{12}$.

III

PHLOROGLUCINE-PHTALINE.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{14}$.

Atom... $C^{20}H^{14}O^{7} = O \left\langle \begin{matrix} C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^2(OH)^2 \end{matrix} \right\rangle CH.C^6H^4.CO^2H.$

Obtenue par Link en traitant une solution alcaline de la phtaléine correspondante, $C^{40}H^{12}O^{14}$, par la poudre de zinc; après décoloration, on l'enlève au moyen de l'éther.

Évaporée au bain-marie, la solution éthérée abandonne une huile épaisse, brun clair, qui se transforme en une masse légère, brillante et rougeâtre; elle n'a pas été obtenue à l'état cristallin. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique; les alcalis la dissolvent sans coloration, mais les solutés deviennent jaune orange au contact de l'air, par suite de la formation de phloroglucine-phtaléine (L.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{14}$.

BAEYER. — Galléine et galline. *Soc. chim.*, XVI, 181, 380.
BENEDIKT et JULIUS. — Sur la dirésorcine et sa phtaléine. *Soc. chim.*, XLII, 650.
BUCHKA. — Sur la galléine et la céruléine. *Soc. chim.*, XXXVII, 426.
LINK. — Phtalines et phtaléines de la phloroglucine et de la dirésorcine. *Soc. chim.*, XXXVI, 176.

X

ACIDES $C^{2n}H^{2n-30}O^{14}$.

ACIDE FLUORESCÉINE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{42}H^{12}O^{14}$.

Atom... $C^{21}H^{12}O^{7} = CO^2H.C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} CO.C^6H^3(OH) \\ CO.C^6H^3(OH) \end{matrix} \right\rangle O.$

On chauffe vers 200 degrés, dans un courant d'hydrogène, pendant deux ou trois heures, l'anhydride trimellique, $C^{18}H^{4}O^{10}$, avec une quantité calculée de résorcine :

$$2C^{12}H^{12}O^{4} + C^{18}H^{4}O^{10} = 2H^{2}O^{2} + C^{42}H^{12}O^{14}.$$

Le produit de la réaction est une masse brune, à cassure conchoïdale; on la lave à l'eau bouillante, on la dissout dans l'alcool et on précipite partiellement par l'eau, pour séparer des produits secondaires goudronneux; on chasse l'alcool en grande partie et on achève la précipitation par l'eau.

C'est une poudre amorphe, jaune clair, à peine soluble dans l'eau bouillante et dans l'acide acétique, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide fluorescéine-carbonique avec du carbonate de baryum en excès et de l'eau, on obtient une solution rouge sang, incristallisable, précipitant par l'alcool un corps amorphe, jaune rouge, qui a pour composition, à 200 degrés, $C^{42}H^{9}Ba^{3}O^{14}$.

Le *sel calcique*, $C^{42}H^{9}Ca^{3}O^{14}$, se prépare d'une manière analogue. Poudre amorphe, d'un brun rouge.

La solution aqueuse de ces sels laisse à l'évaporation une masse amorphe, à reflets mordorés (Schreder).

Le *dérivé diacétylé*, $2C^{4}H^{2}O^{2}(C^{40}H^{12}O^{14})$, se prépare en faisant bouillir l'acide libre avec quatre à cinq fois son poids d'anhydride acétique; on étend la liqueur limpide avec de l'alcool, et, après vingt-quatre heures, l'eau précipite des flocons jaunes qui ont la composition ci-dessus.

L'*acide dibromofluorescéine-carbonique*, $C^{42}H^{10}Br^{2}O^{14}$, se prépare comme la dibromofluorescéine.

Il cristallise dans l'acide acétique bouillant en aiguilles rouge brique, et donne avec les alcalis des solutions jaunes.

L'*acide tétrabromofluorescéine-carbonique*, $C^{42}H^{8}Br^{4}O^{14}$, s'obtient en ajoutant une quantité calculée de brome dans une solution acétique de l'acide dibromé.

Poudre amorphe, rouge orange, dont les solutions alcalines sont analogues à celles de l'éosine.

L'acide fluorescéine-carbonique est réduit par l'amalgame de sodium; la solution se décolore à l'ébullition, on sature par l'acide sulfurique et on agite avec l'éther. A l'évaporation, il reste une masse jaune clair, soluble dans l'alcool, s'oxydant immédiatement à l'air en présence d'un alcali, pour reproduire le générateur (Schreder, *Soc. chim.*, t. XXXII, p. 71).

XI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-50}O^{14}$.

ACIDE DE WALDER.

Équiv... $C^{72}H^{22}O^{14}$.
Atom... $C^{36}H^{22}O^{7} = O(C^{10}H^{6}.CO.C^{6}H^{4}.CO^{2}H)^{2}$ (?).

On chauffe pendant cinq à six heures, à 210-230 degrés, 1 partie d'acide -β-oxynaphtoylbenzoïque avec 4 parties de chlorure de zinc. Après un lavage

à l'acide chlorhydrique, le produit est repris par l'alcool bouillant ; on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans le chloroforme.

Il est en petits cristaux vitreux, fusibles à 149 degrés, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, le chloroforme, les alcalis et les carbonates alcalins (Walder, *Soc. chim.*, t. XL, p. 144).

ACIDES A SEIZE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

CHAPITRE PREMIER

(SÉRIE GRASSE)

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{16}$.

I

ACIDE TRIGLYCOLIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{16}$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{8}$.

Acide encore mal connu, signalé en 1868 par Schutzenberger.

Dans la préparation de l'acétate d'iode par l'action de l'acide hypochloreux sur un mélange d'iode et d'anhydride acétique, on n'obtient pas d'acétate d'iode si la masse s'échauffe, mais un acide iodé qui, sous l'influence de la baryte bouillante, se dédouble en iodure de baryum et en un composé barytique, dont l'acide peut être représenté par la formule $C^{12}H^{12}O^{16}$.

L'acide libre est demi-liquide, soluble dans l'eau et dans l'éther. Il perd de l'eau vers 140 degrés et donne un acide cristallin ayant pour composition $C^{12}H^{8}O^{12}$.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{9}Ca^{3}O^{16}$, obtenu avec le carbonate de calcium, cristallise en fines aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{9}Ba^{3}O^{16}$, est en prismes assez solubles dans l'eau (S.).

II

ACIDE CARBOGLUCOSIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{14}O^{16}$.
Atom... $C^7H^{14}O^8$.

Acide mal connu, probablement un mélange lactonique, obtenu par Schutzenberger en 1881.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant quelques heures et en vase clos, une solution de sucre interverti avec de l'acide cyanhydrique, la liqueur brunit, par suite de la formation de dérivés paracyaniques; décolorée par le noir lavé, elle a perdu tout pouvoir rotatoire et elle est sans action sur la liqueur cupro-potassique. Elle est neutre aux réactifs, possède une saveur salée désagréable, lorsque l'acide cyanhydrique est chassé, et renferme le sel ammoniacal d'un acide carboglucosique :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + C^2AzH + 2H^2O^2 = C^{14}H^{13}(AzH^4)O^{16}.$$

Le glucose ordinaire se comporte de la même manière, ainsi que le sucre de canne, mais la réaction est plus lente avec ce dernier.

L'acide carboglucosique est amorphe, incolore, à saveur franchement acide; il est très soluble dans l'eau.

Les sels alcalins sont fort solubles.

Le *sel d'ammonium* précipite en blanc par l'acétate de plomb ammoniacal.

III

ACIDE DEXTROSE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{14}O^{16}$.
Atom... $C^7H^{14}O^8$.

Syn. — *Acide glucoheptonique.* — *Acide hexa-oxyheptylique.*

Traités par l'acide cyanhydrique, le dextrose et le lévulose donnent des cyanhydrines qui devraient fournir les acides correspondants :

$$C^{12}H^{12}O^{12}.C^2AzH + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{14}H^{14}O^{16}.$$

En réalité, on n'obtient que les lactones, $C^{14}H^{12}O^{14}$, et les acides n'existent qu'à l'état de sels (Kiliani).

On dissout 100 grammes de glucose cristallisé dans 30 grammes d'eau et on ajoute une quantité calculée d'acide cyanhydrique à 60 pour 100; on abandonne le mélange pendant huit jours dans un vase bien fermé, à la tempé-

rature ordinaire. La masse se colore brusquement en rouge foncé, avec dégagement de chaleur ; on chauffe pendant vingt-quatre heures à 35 degrés pour achever la réaction. La liqueur, qui sent fortement l'ammoniaque et qui ne renferme plus d'acide cyanhydrique, est étendue d'eau et additionnée d'une quantité d'hydrate de baryte équivalente à l'acide cyanhydrique. On évapore au bain-marie, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, on évapore la solution filtrée en consistance sirupeuse et on ajoute dix volumes d'alcool à 90 degrés, pour précipiter une matière résineuse, noirâtre ; on filtre et on concentre : le lactone se dépose à l'état cristallin.

Chauffé avec de la chaux, il donne un sel gommeux qui a pour formule $C^{14}H^{12}Ca^{2}O^{16}$.

D'après E. Fischer, dans l'action de l'acide cyanhydrique sur le glucose, il se produit deux acides glucoheptoniques α et β, en atomes :

```
                H  H  OH H  H                     H  H  OH H  OH
(α) CH²OH.C. C. C. C. C.CO²H   et   CH²OH.C. C. C. C. C.CO²H (β),
             OH OH H  OH OH                    OH OH H  OH H
```

qui fournissent par oxydation les acides pentoxypyméliques $C^{14}H^{12}O^{16}$, correspondants α et β. Le système α est optiquement inactif et le système β doit être actif. Le glucose α-heptose fournit à son tour, par l'intermédiaire de l'acide cyanhydrique, les acides α et β-gluco-octoniques.

Pour préparer les acides glucoheptoniques, E. Fischer dissout 5 kilogrammes de sucre de raisin dans 25 litres d'acide cyanhydrique à 3 pour 100, ajoute 10 centimètres cubes d'ammoniaque et abandonne le tout pendant six jours à 25 degrés ; on porte le liquide à l'ébullition et on y verse $6^{kg},7$ de baryte cristallisée, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque ; la baryte est précipitée par une quantité calculée d'acide sulfurique. On évapore en consistance sirupeuse : après quelques semaines, la majeure partie de lactone α-heptonique se sépare à l'état cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Les dernières eaux mères fournissent le lactone β, qu'on isole à l'état de sel de brucine.

Le glucoheptose α, qui résulte de l'action de l'amalgame de sodium sur le lactone α, cristallise en tables orthorhombiques, fusibles vers 180-190 degrés, solubles dans 10,5 parties d'eau froide. La solution aqueuse, faite à chaud, a pour pouvoir rotatoire à 20 degrés :

$$[\alpha]_D = + 19°,7.$$

Il est de 25 degrés avec une solution faite à froid et portée à 20 degrés ; mais, après quelques heures, il tombe à 19°,7.

Oxydé par le brome et l'eau, il régénère l'acide glucoheptonique.

Acide β-glucoheptonique.

Le sel de brucine, qui sert à l'isoler, est soluble dans l'eau ; il cristallise dans l'alcool et fond à 126 degrés. On le transforme en sel barytique, qu'on

décompose par l'acide sulfurique; évaporé en consistance sirupeuse, le résidu laisse déposer, après quelques jours, des cristaux de β-*lactone*, $C^{14}H^{12}O^{14}$.

Ce composé cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 151-152 degrés. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Pouvoir rotatoire à 20 degrés, après vingt-quatre heures :

$$[\alpha]_D = -67°,7,$$

valeur qui est un peu plus faible immédiatement après la solution.

Chauffé avec de la pyridine, l'acide β-glucoheptonique se transforme dans la modification α.

Oxydé vers 40 degrés par l'acide azotique (D = 1,2), il se transforme en *acide pentoxypymélique* actif, $C^{14}H^{12}O^{18}$:

$$[\alpha]_D = +68°,5 \text{ (à } 20°\text{)},$$

ou plutôt en monolactone, $C^{14}H^{10}O^{16}$, qui cristallise en aiguilles fusibles vers 177 degrés, en se décomposant, solubles dans l'eau froide et l'alcool bouillant, tandis que l'isomère α, qui est inactif, fond à 143 degrés (Kiliani).

LACTONE DEXTROSE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^7H^{12}O^7$.

Il est en cristaux orthorhombiques, fusibles à 145-148 degrés; c'est un corps neutre, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

On doit l'envisager comme le lactone d'un *acide hexa-oxyheptylique*, car sa réduction au moyen de l'acide iodhydrique fumant et du phosphore rouge fournit un mélange d'heptolactone, $C^{14}H^{12}O^4$, et d'acide heptylique normal, $C^{14}H^{14}O^4$.

L'acide dextrose-carbonique est donc un acide hexa-oxyheptylique normal (K.).

IV

ACIDE LÉVULOSE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{14}O^{16}$.
Atom... $C^7H^{14}O^8$.

A 15 à 20 grammes de lévulose sirupeux contenant de 20 à 25 pour 100 d'eau, on ajoute une quantité calculée d'acide cyanhydrique et quelques gouttes d'ammoniaque étendue, même au besoin une parcelle de cyanhydrine lévulosique, provenant d'une opération antérieure. Après une heure, le mélange mis dans l'eau froide se prend en une masse qu'on lave immédiatement à l'alcool à 92 degrés, et qu'on sèche dans le vide, en présence de l'acide sulfurique.

On traite, à la température ordinaire, 10 grammes de cette cyanhydrine par 20 grammes d'acide chlorhydrique saturé; après deux heures, on ajoute un volume d'eau et on évapore au bain-marie en consistance sirupeuse. On répète l'opération, de manière à chasser tout l'acide chlorhydrique. A la solution filtrée, on ajoute un excès d'eau de baryte et on évapore pour éliminer l'ammoniaque. On fait passer un courant de gaz carbonique, on décolore au besoin, on ajoute un peu d'oxyde d'argent pour enlever les dernières traces d'acide chlorhydrique, on filtre, on concentre en consistance sirupeuse : si on introduit alors un cristal de lactone lévulose-carbonique, le tout ne tarde pas à se prendre en une masse solide, qu'on purifie par un lavage à l'alcool fort.

LACTONE LÉVULOSE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^7H^{12}O^7$.

Il est en petits prismes incolores, très solubles dans l'eau, déviant à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée. Il se ramollit à 126 degrés et fond à 130 degrés (K.).

Il fournit avec l'ammoniaque aqueuse un dérivé bien cristallisé. L'oxydation par l'acide nitrique engendre un acide polybasique, dont le sel de calcium est cristallisé (Dull et Kiliani).

V

ACIDE GALACTOSE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{14}O^{16}$.
Atom... $C^7H^{14}O^8$.

Maquenne a constaté que l'acide cyanhydrique s'unit au galactose en donnant un acide $C^{14}H^{15}AzO^{14}$, que l'eau de baryte saponifie en fournissant le sel de baryum d'un acide galactose-carbonique, $C^{14}H^{13}BaO^{16}$. L'acide peut exister, car il suffit de décomposer ce sel par l'acide sulfurique étendu.

Pour préparer cet acide, Kiliani abandonne à la température ordinaire, en vase clos, 30 grammes de galactose pulvérisé avec 6 centimètres cubes d'eau, une goutte d'ammoniaque et une quantité calculée d'acide cyanhydrique à 50 pour 100. Après sept à huit heures, le sucre a disparu, la température s'élève notablement, et il se forme un dépôt d'aiguilles blanches, dont la proportion augmente rapidement : c'est l'amide de l'acide galactose-carbonique, dont le poids s'élève à la moitié environ du poids du sucre employé. En chauffant ce corps au bain-marie avec un excès de lait de chaux, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, on obtient une masse cristalline qu'on met en suspension dans l'eau froide et qu'on décompose par l'acide oxalique. Après filtration et concentration dans le vide sec, on obtient de l'acide galactose-carbonique à l'état cristallin (Kiliani).

Comme ce procédé n'est applicable qu'à la préparation d'une petite quantité de produit, il faut le modifier ainsi qu'il suit :

On commence par préparer l'acide par le procédé ci-dessus, c'est-à-dire en passant par l'amide; on le transforme en sel de plomb, corps qui cristallise dans l'eau en fines aiguilles. Cela fait, le mélange obtenu par l'action de l'acide cyanhydrique sur le galactose est directement traité par un lait de chaux; on chasse l'ammoniaque, on précipite à froid la chaux par l'acide oxalique, on fait bouillir la liqueur filtrée avec du carbonate de plomb, on concentre fortement et on ajoute un peu du sel plombique pur préparé en premier lieu. Au bout de deux jours, il se fait un dépôt cristallin abondant, qu'on purifie par un traitement au noir et une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude. On suspend le sel dans cinq fois son poids d'eau et on fait passer un courant de gaz sulfhydrique. Pour avoir l'acide exempt de lactose, il faut évaporer la liqueur filtrée dans le vide sec.

L'acide galactose-carbonique cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 145 degrés; l'action de la chaleur, même en solution, le transforme en anhydride amorphe, propriétés analogues à celles de l'acide galactonique; mais il se distingue très nettement de ses isomères, dérivés des autres sucres, par la propriété qu'il possède de cristalliser à la température ordinaire (K.).

Oxydé ainsi que le lactone, par l'acide nitrique, il se convertit en acide carboxygalactonique, $C^{14}H^{12}O^{18}$.

Traité par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, il fournit un peu d'acide heptylique, $C^{14}H^{14}O^{4}$, et, comme produit principal, un lactone, que l'hydrate de baryum transforme en sel barytique, $C^{14}H^{13}BaO^{6}$, de l'acide γ-oxyheptylique normal. L'acide galactose-carbonique, d'après cela, doit donc être considéré, de même que l'acide dextrose-carbonique, comme un acide hexaoxyheptylique normal (K.).

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^{13}KO^{16}+Aq$, cristallise en prismes incolores; il fond à 110 degrés, en perdant son eau de cristallisation.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^{13}PbO^{16}+Aq$, se dépose dans l'eau chaude, par le refroidissement, en fines aiguilles bien caractérisées. Il est plus soluble à chaud qu'à froid (K.).

VI

ACIDE MANNOHEPTONIQUE (*d*).

Équiv... $C^{14}H^{14}O^{16}$.
Atom... $C^{7}H^{14}O^{8}$.

SYN. — *Acide peptanehexoloïque.*

En fixant de l'acide cyanhydrique, le mannose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, peut être transformé en acide mannose-carbonique ou mannoheptonique par la méthode de Fischer.

Pour le purifier, on le transforme en sel de baryum, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, on décolore par le noir le liquide filtré et on concentre, ce qui fournit un mélange d'acide et de lactone.

Pour avoir l'acide pur, il suffit d'abandonner à elle-même la solution du mélange dans l'eau chaude; on obtient des prismes qui fondent à 175 degrés, en fournissant le lactone correspondant; la même transformation s'opère, du reste, par l'action prolongée d'une température de 130 degrés, ainsi que par l'ébullition de l'acide dans l'eau et dans l'alcool, ou par le séjour de l'acide dans l'air sec.

L'acide mannoheptonique est soluble dans vingt-cinq fois son poids d'eau à 30 degrés; sa solution est faiblement lévogyre.

Le *sel de sodium*, peu soluble dans l'eau froide, cristallise en longues aiguilles, qui fondent à 220-225 degrés, en se décomposant (F.).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{13}CaO^{16}$, cristallise par le refroidissement de sa solution concentrée en aiguilles mamelonnées, solubles dans 30 parties d'eau bouillante.

Le *sel de cadmium* est en aiguilles étoilées, blanches, solubles dans 100 parties d'eau bouillante.

Le *sel de strychnine* est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. Comme le suivant, il régénère le lactone fusible à 153-155 degrés, lorsqu'on cherche à isoler l'acide.

Le *sel de brucine*, $C^{26}H^{26}Az^{2}O^{8}C^{14}H^{14}O^{16} + H^{2}O^{2}$, est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; il cristallise dans ce dernier, par le refroidissement, en cristaux d'apparence cubique, fusibles à 161 degrés (Hartmann).

Le *lactone*, $C^{14}H^{12}O^{14}$, s'obtient à l'état de pureté par des cristallisations répétées du mélange d'acide et de lactone dans l'alcool absolu. Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 148-150 degrés. Son pouvoir rotatoire a pour valeur, à la température de 20 degrés :

$$[\alpha]_D = -74°,23.$$

Traité par l'amalgame de sodium, il se transforme en *mannoheptose*, $C^{14}H^{14}O^{14}$, sucre cristallin, qui fond à 134-135 degrés, lequel à son tour peut être transformé en mannoheptite ou perséite, $C^{14}H^{16}O^{14}$ (E. Fischer).

Stanley-Smith a préparé à partir du mannose (*l*) les termes correspondants à la série (*d*). Il a obtenu ainsi l'acide mannoheptonique (*l*), le mannoheptose (*l*) et le mannoheptite (*l*), inverse optique de la perséite naturelle; il a préparé, par suite, les composés inactifs résultant du mélange équimoléculaire des composés droit et gauche. On a le tableau suivant :

LACTOSE MANNOHEPTONIQUE	(*d*)	(*i*)	(*l*)
Point de fusion..........................	148—150°	85°	153—155°
Pouvoir rotatoire à 20 degrés............	— 74°,23	Nul	+ 75°,15
Point de fusion du phénylhydrazide.......	»	225°	220°

VII

ACIDE RHAMNO-HEPTONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{16}O^{16} = C^{16}H^{4}(H^{2}O^{2})^{6}(O^{4})$.
Atom... $C^{8}H^{16}O^{8} = CH^{3}.(CHOH)^{6}.CO^{2}H$.

Il prend naissance lorsqu'on traite par la méthode de Fischer, c'est-dire par l'acide cyanhydrique, le rhamno-hexose, $C^{14}H^{14}O^{12}$, en atomes :

$$C^{7}H^{14}O^{6} = CH^{3}.(CHOH)^{5}.COH.$$

Au lieu de l'acide pur, on obtient le lactone rhamno-heptonique, accompagné d'une petite quantité d'acide libre.

Le lactone rhamno-heptonique cristallise dans l'alcool absolu en groupes d'aiguilles rayonnées, fusibles à 158-160 degrés, ayant un pouvoir dextrogyre :

$$[\alpha]_{D} = + 55°,6.$$

Il est insoluble dans l'éther. Réduit par l'amalgame de sodium, il se transforme en un sucre nouveau, le rhamno-heptose.

L'*hydrazide rhamno-heptonique*, $(C^{16}H^{15}O^{14}.Az^{2}H^{2}.C^{12}H^{5})$, cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles qui fondent vers 215 degrés, en se décomposant ; il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool (E. Fischer et Piloty).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{16}$.

Dull et Kiliani. — Préparation de l'acide lévulose-carbonique. *Soc. chim.* [3], IV, 509.
Fischer. — Acides dérivés du glucose. *Soc. chim.* [3], IX-X, 472.
Fischer et Piloty. — Sucres dérivés du rhamnose (isodulcite). Acide rhamno-heptonique. *Soc. chim.* [3], V, 713.
Kiliani. — Acide dextrose-carbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 679, 680. — Acide galactose-carbonique. *Ibid.* [3], I, 57 ; III, 717.
Maquenne. — Action de l'acide cyanhydrique sur le galactone : acide galactose-carbonique. *Soc. chim.*, XLIX, 243.
Schutzenberger. — Action de l'acide hypochloreux sur l'iode et l'anhydride acétique : acide triglycolique. *Soc. chim.*, X, 2.
Hartmann. — Dérivés de l'acide mannoheptonique (*d*). *Soc. chim.* [3], IX-X, 1034.
— Sur la formation d'un acide carboglucoside. *Ibid.*, XXXVI, 144.
Stanley-Smith. — Acides mannoheptoniques. *Soc. chim.* [3], IX-X, 1033.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{16}$.

I

ACIDES $C^8H^6O^{16}$.

ACIDE DIOXYTARTRIQUE.

Équiv... $C^8H^6O^{16} = C^8(H^2O^2)^4(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^4H^6O^8 = (OH)^4.C^2(CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide carboxytartronique.* — *Acide tétroxysuccinique.*

Il prend naissance :

1° Lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride azoteux dans une solution éthérée d'acide protocatéchique, $C^{14}H^6O^8$, maintenue à basse température (Max Gruber) ;

2° En faisant passer le même gaz dans une solution éthérée de pyrocatéchine, $C^{12}H^6O^4$ (Barth), ou de gaïacol (Herzig) ;

3° Dans la décomposition d'une solution éthérée d'acide nitrotartrique, en présence d'un peu de nitrite d'éthyle (Kékulé).

Pour le préparer, on additionne une solution éthérée d'acide nitrotartrique d'azotite d'éthyle (solution d'acide azotique dans l'alcool) ; après trois jours, on agite la solution avec de l'eau glacée et on sature par le carbonate sodique, ce qui fournit immédiatement un abondant dépôt de dioxytartrate de sodium. La solution éthérée, agitée de nouveau les jours suivants avec de l'eau, fournit encore une certaine quantité du même sel (K.).

Pour isoler l'acide, on traite le sel sodique en poudre par le gaz chlorhydrique sec, en présence de l'éther anhydre; il faut éviter un excès de gaz et toute trace d'humidité. A l'évaporation sous la cloche sulfurique, l'éther abandonne un liquide sirupeux, qui se transforme peu à peu en cristaux blancs répondant à la formule $C^8H^6O^{16}$ (Lash Miller).

L'acide dioxytartrique est très soluble dans l'eau. Il fond à 98 degrés en se décomposant. Avec le carbonate de sodium, il donne un précipité blanc de sel sodique insoluble. Avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, il engendre une osazone colorée en jaune orangé.

D'après Maquenne, les acides dioxytartrique et dinitrotartrique donnent avec les aldéhydes, en présence de l'ammoniaque, des produits de condensation qu'on doit considérer comme des acides β-pyrazoldicarboniques. Ces corps se décomposent par la chaleur en ammoniaque et en glyoxalines correspondantes.

Le *sel de sodium*, $C^8H^4Na^2O^{16}+2H^2O^2$, est en cristaux blancs, à peine solubles dans l'eau. Il est peu stable, car il se dédouble, avec perte d'acide car-

bonique, lorsqu'on le traite sans précaution par les acides minéraux; il en est de même lorsqu'on le chauffe à 60 degrés avec de l'eau, ou encore lorsqu'on le chauffe seul à 100 degrés; à 200 degrés, la décomposition est complète, et il reste en solution du tartronate de sodium : $C^8H^6O^{16} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^6H^4O^{10}$.

Réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, le dioxytartrate de sodium donne de l'acide paratartrique, de l'acide tartrique inactif et un peu d'acide tartronique. Ces acides sont séparés par l'éther, qui enlève l'acide tartronique, puis par l'alcool qui s'empare de l'acide inactif, tandis que l'acide paratartrique n'y est que fort peu soluble (Kékulé).

Le *sel de baryum* est en cristaux microscopiques, perdant leur eau de cristallisation au-dessus de 100 degrés (Barth).

II

ACIDES $C^{12}H^{10}O^{16}$.

I. — Acide saccharique ordinaire.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^6H^{10}O^8 = C^4H^4(OH)^4(CO^2H)^2$.

Syn. — *Acide oxalhydrique.*

L'acide saccharique et ses isomères sont des acides bibasiques et tétralcooliques. Il a été découvert par Scheele, puis étudié par un grand nombre de chimistes, notamment par Trommsdorf, Liebig, Guérin-Varry, Hess, Thaulow, Heintz, Hornemann, Kiliani, E. Fischer.

Il se produit dans l'action de l'acide nitrique sur le glucose, le sucre de canne, le sucre de lait, l'amidon, etc.

Pour le préparer, on traite 2 parties de sucre par 7 parties d'acide nitrique, d'une densité de 1,27; après la première attaque, on maintient le tout au bain-marie vers 60 degrés, jusqu'à brunissement. On enlève l'acide oxalique qui cristallise, et, après dilution, on partage la liqueur en deux parties, on sature l'une d'elles par le carbonate de potassium et on ajoute la deuxième. Il se dépose, avec le temps, du saccharate acide de potassium, dont on sépare l'acide libre en passant par le sel de plomb. On peut aussi passer par le sel de cadmium; à cet effet on dissout le sel acide dans l'eau bouillante, on neutralise par la potasse ou l'ammoniaque, et on ajoute à l'ébullition une solution d'un sel de cadmium : il se précipite du saccharate de cadmium, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré (Heintz).

L'acide saccharique se prend dans le vide, sous la cloche sulfurique, en une masse incolore, friable, très déliquescente. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, fort peu dans l'éther (H.).

La solution aqueuse dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée; elle brunit à la chaleur du bain-marie, réduit le chlorure d'or et la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

L'acide nitrique l'oxyde aisément, avec production d'acides oxalique et tartrique ; avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, on observe l'acide formique parmi les produits de la réaction. Avec la potasse caustique, à chaud, on obtient de l'acide oxalique et de l'acide acétique.

En traitant par l'amalgame de sodium le sirop obtenu par l'évaporation de l'acide saccharique en solution aqueuse, contenant l'anhydride correspondant, on obtient un acide qui réduit fortement la liqueur de Fehling. Pour l'isoler, on acidule la liqueur par l'acide acétique et on ajoute de l'acétate neutre de plomb, pour précipiter l'acide sulfurique et l'acide saccharique régénéré; en traitant la liqueur filtrée par l'acétate basique de plomb, on obtient une masse blanche, volumineuse, dont on isole l'acide par un traitement à l'acide sulfurique et à la baryte. Ce corps n'est autre chose que l'acide glycuronique, $C^{12}H^{10}O^{14}$. Or, la réduction de cet acide conduit à un acide nouveau, obtenu d'abord par Thierfelder, l'acide gulonique, puis à un sucre nouveau, le gulose de Fischer et Piloty. On a donc la série suivante :

Glucose	$C^{12}H^{12}O^{12}$.
Acide gluconique	$C^{12}H^{12}O^{14}$.
— saccharique	$C^{12}H^{10}O^{16}$.
— glycuronique	$C^{12}H^{10}O^{14}$.
— gulonique	$C^{12}H^{12}O^{14}$.
Gulose (sucre)	$C^{12}H^{12}O^{12}$.

On peut transformer tous ces corps les uns dans les autres par des méthodes régulières. C'est ainsi qu'en chauffant au bain-marie le lactone gulonique, $C^{12}H^{10}O^{12}$, avec cinq fois son poids d'acide azotique, d'une densité de 1,15, on obtient un sirop jaunâtre dont la solution, neutralisée par le carbonate de potassium, puis traitée par l'acide acétique, laisse déposer à l'évaporation des cristaux de saccharate acide de potassium (F. et P.).

Lorsqu'on chauffe à 140-150 degrés l'acide saccharique avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, la réduction est plus profonde et on obtient de l'acide adipique, $C^{12}H^{10}O^{8}$ (de la Motte).

Lorsqu'on chauffe du saccharate de potassium sec avec six molécules de perchlorure de phosphore, vers 85 degrés, la masse se liquéfie ; en versant le tout dans quatre volumes d'eau, il se dépose des cristaux blancs d'acide chloromuconique, $C^{12}H^{4}Cl^{2}O^{8}$ (de la Motte, Bell).

L'acide saccharique est attaqué par le chlorure d'acétyle ; la réaction, qui commence à froid, dégage de la chaleur, la masse se gonfle et il se produit un abondant dégagement gazeux. Avec l'acide sirupeux, on obtient de l'*anhydride saccharique diacétylé* (Baltzer) :

$$2C^{4}H^{2}O^{2}(C^{12}H^{6}O^{12}),$$

corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles chatoyantes, mais si peu stables, qu'on ne peut en prendre le point de fusion.

SACCHARATES.

L'acide saccharique est bibasique. Il donne naissance à des sels monométalliques; avec le plomb, il forme un sel basique. Ses sels ont été étudiés surtout par Thaulow, Hess, Heintz et Liebig.

Le *sel acide d'ammonium*, $C^{12}H^9(AzH^4)O^{16}$, se forme lorsqu'on chauffe la solution du sel neutre, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Par le refroidissement, il se dépose sous forme de prismes quadrilatères, à réaction acide, un peu plus solubles que ceux du sel acide de potassium. 100 parties d'eau à 15 degrés en prennent 1,22 parties et 24,35 à 100 degrés (Guérin-Warry).

Le *sel neutre*, $C^{12}H^8(AzH^4)^2O^{16}$, qu'on obtient en sursaturant l'acide libre par de l'ammoniaque et en évaporant sous la cloche sulfurique, est une masse gommeuse, qui se décompose à 160 degrés en gaz carbonique, ammoniaque et pyrrol (Bell, Lapper) :

$$C^{12}H^8(AzH^4)^2O^{16} = 2C^2O^4 + AzH^3 + 2H^2O^2 + C^8H^5Az.$$

A la distillation sèche, le saccharate d'éthylamine donne de l'éthylpyrol, $C^8H^4(C^4H^5)Az$.

Le *saccharate acide de potassium*, $C^{12}H^9KO^{16}$, cristallise dans le système orthorhombique (Schabus). 1 partie exige 88-90 parties d'eau à 7 degrés pour se dissoudre (Heintz).

Le *sel neutre*, $C^{12}H^8K^2O^{16}$, est en croûtes cristallines, assez solubles dans l'eau froide (H.).

Les *sels de sodium* ne sont connus qu'à l'état de masses gommeuses.

Le *sel acide de calcium*, $C^{12}H^9CaO^{16}$, se dépose en cristaux lorsqu'on évapore une solution du sel neutre dans l'acide saccharique.

Le *sel neutre*, $C^{12}H^8Ca^2O^{16} + H^2O^2$, s'obtient sous forme d'un précipité blanc lorsqu'on traite par du chlorure de calcium une solution neutre de saccharate alcalin. Il est légèrement soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en cristaux microscopiques.

Le *sel de strontium*, d'après Liebig, a pour formule :

$$C^{12}H^8Sr^2O^{16} + 3Aq.$$

Le *sel acide de baryum*, obtenu par la dissolution du sel neutre dans l'acide saccharique, est une masse gommeuse.

Le *sel neutre*, $C^{12}H^8Ba^2O^{16}$, se précipite en flocons lorsqu'on mélange une solution de saccharate acide de potassium avec du chlorure de baryum et qu'on ajoute un excès d'ammoniaque ; ou bien encore, lorsqu'on précipite l'acide libre par un excès d'eau de baryte. Il est fort peu soluble dans l'eau.

Le *sel de magnésium*, $C^{12}H^8Mg^2O^{16} + {}^8H^2O^2$, ne se forme pas, même à l'ébullition, lorsqu'on traite une solution de saccharate de potassium par le sul-

fate de magnésie ; il faut faire bouillir l'acide ou le saccharate acide avec un excès de magnésie.

Poudre cristalline, peu soluble dans l'eau froide (Heintz).

Le *sel de cadmium*, $C^{12}H^8Cd^2O^{16}$, est blanc, assez soluble dans l'eau bouillante ; avec des solutés bouillants, le précipité est cristallin.

Un *saccharate de cuivre* s'obtient en traitant à froid l'hydrate de cuivre par un léger excès d'acide saccharique. La solution verte laisse déposer un précipité vert qui, lavé sur un filtre, se redissout pour ne fournir à l'évaporation qu'une masse amorphe.

Le *saccharate de plomb*, $C^{12}H^8Pb^2O^{16}$, est un précipité blanc, caillebotté, qui prend naissance lorsqu'on verse goutte à goutte 1 partie de saccharate acide d'ammonium, dissous dans l'acide acétique concentré chaud, dans 4 parties d'acétate neutre de plomb.

Le *sel basique*, $C^{12}H^4Pb^6O^{16}$, se forme lorsqu'on fait bouillir pendant une heure 30 à 40 grammes d'acétate basique de plomb additionné goutte à goutte de 2 grammes de saccharate acide d'ammonium, neutralisé presque complètement par du carbonate sodique. Le liquide, décanté de la masse résineuse qui se précipite, fournit à l'ébullition un autre sel amorphe ayant pour formule $C^{12}H^6Pb^4O^{16}$ (H.).

Le *saccharo-chlorure de plomb* se prépare en faisant dissoudre dans l'eau bouillante une molécule de saccharate acide de potassium avec quatre molécules de chlorure de plomb ; en ajoutant du saccharate neutre de potassium, il se fait un précipité qu'on reprend à l'ébullition daus une solution aqueuse de chlorure de plomb, saturée à froid. Par le refroidissement, il se dépose des tables rhombiques, microscopiques ; après un lavage, il reste à la dessiccation une poudre blanche, nacrée, à peine soluble, ayant pour formule :

$$C^{12}H^8Pb^2O^{16} + 2PbCl.$$

Le *saccharate d'argent*, $C^{12}H^8Ag^2O^{16}$, est un précipité blanc, stable, qui devient cristallin en présence d'un excès de saccharate de potassium ; on l'obtient en décomposant ce dernier sel par le nitrate d'argeut.

L'ammoniaque le dissout aisément en donnant un liquide qui se réduit à l'ébullition.

Diphénylhydrazide saccharique.

Équiv... $C^{36}H^{22}Az^4O^{12}$.
Atom... $C^{18}H^{22}Az^4O^6 = (CHOH)^4(CO.Az^2H^2.C^6H^5)^2$.

On l'obtient en chauffant au bain-marie 8 grammes d'acide saccbarique avec autant de chlorhydrate de phénylhydrazine et 12 grammes d'acétate sodique, le tout dissous dans 60 centimètres cubes d'eau ; la précipitation, qui est très lente, est complète au bout de deux heures ; on purifie le produit par des lavages à l'eau bouillante et à l'alcool.

C'est un corps blanc, légèrement jaunâtre, fusible à 210 degrés en noircissant

et en dégageant des gaz. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans la potasse alcoolique chaude, qui l'abandonne par le refroidissement en cristaux inaltérés (Maquenne). Avec l'acide sulfurique et le chlorure ferrique, il donne la coloration rouge indiquée par Bulow, comme caractéristique des phénylhydrazides.

Le diphénylhydrazide de l'acide métasaccharique de Kiliani présente exactement les mêmes caractères.

Lactone diacétylsaccharique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{16} = 2C^4H^2O^2(C^{12}H^6O^{12})$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^8 = C^2H^3O^2.CH.\ CH.CO^2$
$CO^2.CH.CH.C^2H^3O^2$.

Il prend naissance lorsqu'on traite l'acide saccharique libre par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc.

Il est préférable de verser goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré sur un mélange de 2 parties d'anhydride acétique et de 1 partie de saccharate monopotassique; dès que l'action est terminée, une affusion détermine la formation d'un précipité qu'on lave avec soin avant de le sécher à froid (Maquenne).

Il est en paillettes cristallines blanches, anhydres, peu solubles dans les dissolvants usuels, fondant sans décomposition à 188 degrés; il est sensiblement volatil à cette température. Il est neutre aux réactifs; mais sa solution devient rapidement acide à l'ébullition, l'eau le dédoublant peu à peu en acides acétique et saccharique; cette saponification est beaucoup plus rapide en présence des alcalis.

Cet anhydride est sans doute identique avec le corps obtenu par Baltzer au moyen du chlorure d'acétyle et de l'acide saccharique, l'anhydride diacétylsaccharique. Il est digne de remarque que l'acide mucique, traité de la même manière, ne fournit pas un anhydride, mais un acide tétracétylmucique (M.).

Le *lactone diacétylmétasaccharique* de Kiliani, $2C^4H^2O^2(C^{12}H^6O^{12})$, fond également à 188 degrés, et les cristaux appartiennent au système monoclinique. Cependant ces deux corps sont très différents au point de vue cristallographique : dans le dérivé saccharique, le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'axe du prisme, tandis que, dans le dérivé isosaccharique, il lui est parallèle; les deux composés, quoique très rapprochés, sont donc isomériques (Kiliani).

II. — Acide saccharique lévogyre.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^6H^{10}O^8 = C^4H^4(OH)^4(CO^2H)^2$.

On l'obtient aussi facilement que l'acide saccharique ordinaire en oxydant l'acide gluconique lévogyre au moyen de l'acide nitrique. On peut aussi se servir plus simplement du liquide sirupeux qui sert de matière première à la

préparation de cet acide, en partant de l'arabinose. A cet effet on chauffe au bain-marie 5 grammes de ce sirop avec 15 grammes d'acide azotique (D = 1,15); on étend d'eau, on évapore pour chasser l'excès d'acide nitrique, on neutralise par le carbonate de potassium et on acidifie fortement par l'acide acétique : par concentration il se dépose un sel de potassium, qu'on lave avec un peu d'eau froide et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude.

On peut aussi prendre pour point de départ l'acide gulonique lévogyre (acide xylose-carbonique). On chauffe à 50 degrés, pendant vingt-quatre heures, 20 grammes de lactone gulonique avec 30 grammes d'acide nitrique (D = 1,20); on concentre au bain-marie pour enlever l'excès de réactif, on reprend le sirop par cinquante fois son poids d'eau, et on neutralise à chaud par la craie, en présence du noir animal : la liqueur filtrée, fortement concentrée, abandonne dans le vide des cristaux de saccharate (*l*) de calcium (E. Fischer).

L'acide saccharique lévogyre ressemble à son isomère dextrogyre.

Le *sel de potassium*, $C^{12}H^9KO^{16}$, est en petites aiguilles ou en prismes incolores; sa solution est faiblement lévogyre. Chauffé au bain-marie avec de l'acétate de phénylhydrazine, il donne une dihydrazide, qui fond à 213-214 degrés, en se décomposant. Il est caractéristique : sa formation doit être considérée comme un des caractères distinctifs de l'acide gulonique (*l*), car l'acide mannonique (*l*) ne fournit, dans les mêmes conditions, aucun sel de potassium cristallisé.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^8Ca^2O^{16} + 4H^2O^2$, perd son eau de cristallisation à 110-115 degrés; il est peu soluble dans l'eau. En le faisant bouillir avec du carbonate de potassium, on le transforme, après concentration et sursaturation par l'acide acétique, en un sel acide de potassium, qui est identique avec le sel ci-dessus, même lorsqu'il dérive de l'acide gulonique (*l*).

Ainsi l'acide gluconique (*l*) et l'acide gulonique (*l*) fournissent l'exemple de deux corps stéréo-isomériques qui conduisent au même corps, sans doute parce que la molécule devient symétrique par oxydation.

La théorie du carbone asymétrique fait prévoir seize isomères pour l'acide gulonique; mais le nombre des acides bibasiques correspondants se réduit à dix, parmi lesquels six seulement peuvent résulter d'acides monobasiques isomériques. Les acides sacchariques, droit et gauche, qui viennent d'être décrits, doivent être rangés parmi ces six acides (E. Fischer et Stahel).

III. — Acide saccharique inactif.

Équiv... $(C^{12}H^{10}O^{16})^2$.
Atom... $(C^{12}H^{10}O^8)^2$.

Il résulte de l'union de l'acide saccharique droit avec l'acide saccharique gauche.

C'est un racémique, car on l'obtient également en oxydant l'acide gulonique inactif par l'acide nitrique (E. Fischer).

Le *sel de potassium* cristallise en aiguilles groupées en boules; on le prépare en mélangeant des solutions équimoléculaires des deux sels actifs.

La dihydrazide correspondante fond à 209-210 degrés.

Les trois acides saccharIques sont faciles à distinguer : la forme cristalline du sel de potassium de l'acide inactif est tout à fait différente de celle des sels actifs. Ces deux derniers se ressemblent beaucoup et ne diffèrent guère que par leurs pouvoirs rotatoires qui sont inverses.

Ces pouvoirs rotatoires étant assez faibles, il convient de les augmenter en faisant bouillir les sels avec un acide minéral : les acides sont partiellement transformés en lactones, dont les pouvoirs rotatoires sont beaucoup plus élevés. Ainsi, en faisant bouillir pendant cinq minutes 0,5 d'un saccharate actif de potassium avec 10 centimètres cubes d'eau et sept gouttes d'acide chlorhydrique concentré, on observe dans le tube de 20 centimètres une rotation de 3 degrés (F.).

IV. — Acides mannosaccharIques.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{16}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{8}$.

En oxydant l'acide arabinose-carbonique par l'acide nitrique, Kiliani a obtenu un isomère des acides saccharique et mucique, l'acide métasaccharique. Fischer a découvert son isomère droit, l'acide mannosaccharique, et Easterfield, en oxydant la mannite par l'acide azotique, a vu qu'il se formait de l'acide mannosaccharique (*d*). En outre, les isomères actifs de ces acides résultent également de l'oxydation des acides mannoniques (*d* et *l*); et comme l'acide arabinose-carbonique, $C^{12}H^{12}O^{14}$, n'est autre chose que l'acide mannonique (*l*), Fischer remplace le nom d'acide métasaccharique par celui d'acide mannonique, les trois isomères étant désignés par les lettres (*d*), (*l*) et (*i*), suivant leur origine.

1° *Acide mannosaccharique* (*d*).

On fait digérer à 50 degrés, pendant vingt-quatre heures, le lactone mannonique (*d*), $C^{12}H^{10}O^{12}$, avec une fois et demie son poids d'acide nitrique ($D = 1,20$); par concentration, il reste un liquide sirupeux, incolore, le lactone mannosaccharique correspondant. Pour le purifier, on dissout ce liquide dans cinquante fois son poids d'eau, et on fait bouillir avec un excès de craie; on décolore par le noir et on concentre jusqu'à cristallisation. Il se dépose une poudre jaunâtre, qu'on met en suspension dans l'eau et qu'on décompose à chaud par l'acide oxalique; à l'évaporation, on obtient un sirop qui se prend en masse par une affusion d'alcool. Ce produit, purifié par cristallisation dans l'alcool chaud, est le dilactone de l'acide mannosaccharique (*d*). Lorsqu'on possède ce corps, il suffit d'en ajouter une trace au premier liquide sirupeux résultant de l'action de l'acide nitrique; il se dépose une masse cristal-

line, qu'on purifie par des lavages à l'eau froide et à l'éther, puis par cristallisation dans l'alcool. Le rendement du poids est du tiers environ du lactone mannonique employé (Fischer).

Le lactone mannosaccharique peut aussi se préparer directement au moyen de l'ivoire végétal, qu'on transforme d'abord en mannose. A cet effet, on fait macérer pendant vingt-quatre heures des copeaux d'ivoire avec 2,5 parties d'acide chlorhydrique à 3 pour 100, pour enlever les sels calcaires ; on lave à l'eau et on chauffe pendant dix heures, au bain-marie, 1 kilogramme de ce produit avec 2 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 3 pour 100 ; on filtre, on lave le résidu avec un litre d'eau et on neutralise avec le carbonate de plomb les liqueurs réunies, puis on concentre à 1 litre, on laisse refroidir, on filtre et on amène en consistance sirupeuse, ce qui donne environ 270 grammes de mannose. Pour 1 partie de mannose, on ajoute 2,5 parties d'acide nitrique ($D = 1,20$), on chauffe pendant deux jours à 50 degrés; on concentre d'abord au bain-marie, puis dans le vide à 50 degrés, ce qui amène la séparation de nitrate de plomb. En filtrant rapidement la solution encore chaude, il se dépose des cristaux lactoniques, dont on facilite le dépôt en refroidissant vers zéro. Le rendement est de 2 pour 100 du poids de l'ivoire végétal, soit 7 à 8 pour 100 du poids du mannose.

Le lactone mannosaccharique dextrogyre cristallise dans l'alcool chaud en longues aiguilles incolores, qui se ramollissent vers 170 degrés et fondent à 180-190 degrés, en se décomposant. Il est très soluble dans l'eau chaude, fort peu dans l'eau froide, propriété qui le distingue de son isomère lévogyre.

Sa solution aqueuse réduit fortement la liqueur de Fehling; d'abord neutre, elle devient rapidement acide. Son pouvoir rotatoire est considérable; à 23 degrés, il a pour valeur :

$$[\alpha]_D = +201°,8.$$

Il se colore en jaune lorsqu'on le fait bouillir avec des lessives alcalines étendues. Aussi, est-il bon d'isoler les sels par évaporation dans le vide.

On n'obtient pas, comme avec l'acide saccharique, de sel de potassium peu soluble.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont des poudres cristallines, incolores.

Le *sel de cadmium* est à peine soluble dans l'eau. Il est bien cristallisé lorsqu'on décompose le sel sodique par l'acétate de cadmium (F.).

Lorsqu'on introduit le lactone en poudre dans un excès d'ammoniaque, il y a dissolution avec élévation de température. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux incolores, qui fondent en se décomposant à 189 degrés et qui répondent à la formule $C^{12}H^{12}Az^2O^{12}$:

$$C^{12}H^6O^{12} + 2AzH^3 = C^{12}H^{12}Az^2O^{12}.$$

En ajoutant 1 gramme de lactone en poudre à une solution de 1 gramme de phénylhydrazine et 1 gramme d'acide acétique à 50 pour 100 dans 5 centimètres cubes d'eau, il se produit une masse cristalline qu'on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther, avant de la purifier par cristallisation dans l'eau chaude.

C'est un *monophénylhydrazide*, qui cristallise en aiguilles incolores, fondant à 190-191 degrés, en se décomposant (F.).

Le *dihydrazide*, qui se prépare avec un excès d'acétate de phénylhydrazine, est en lamelles jaunâtres, à peine solubles dans l'eau chaude, fondant à 212 degrés en se décomposant.

D'après Easterfield, lorsqu'on oxyde la mannite par l'acide azotique, on obtient, non l'acide saccharique, comme l'indique Blackhaus, mais l'acide mannosaccharique de Fischer.

Le produit d'oxydation, privé de l'acide oxalique, donne un sel de calcium efflorescent; ce sel, traité par une quantité théorique d'acide oxalique, fournit l'acide en solution. En ajoutant à la liqueur sirupeuse un cristal de lactone de Fischer, elle se prend immédiatement en masse cristalline. Les cristaux purifiés répondent à la formule d'un acide saccharique, $C^{12}H^{10}O^{16}$; mais comme ils perdent dans le vide, sous la cloche sulfurique, deux molécules d'eau, ils ont en réalité pour formule :

$$C^{12}H^{6}O^{12} + 2H^{2}O^{2}.$$

Ils ondent à 182 degrés en se décomposant, réduisent la liqueur cupro-potassique, possèdent un pouvoir dextrogyre considérable, etc.

2° *Acide mannosaccharique lévogyre.*

Syn. — *Acide métasaccharique.*

Kiliani le prépare en chauffant à 50 degrés, pendant vingt-quatre heures, le lactone de l'acide arabinose-carbonique avec une fois et demie son poids d'acide azotique, d'une densité de 1,20 ; on étend d'eau et on évapore en agitant constamment, tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses; repris par une petite quantité d'eau chaude, le résidu abandonne une masse cristalline, dont on prélève une petite portion ; le reste est dissous dans l'eau chaude, on précipite l'acide oxalique formé par la chaux, on filtre, on concentre et on additionne le liquide sirupeux d'une parcelle de la première cristallisation; il se dépose une masse d'aiguilles, qu'on lave à l'alcool absolu.

Ces cristaux ont pour composition $C^{12}H^{10}O^{16}$, mais ils perdent deux molécules d'eau avec la plus grande facilité et représentent le dilactone hydraté d'un acide saccharique :

$$C^{12}H^{10}O^{16} = 2H^{2}O^{2} + C^{12}H^{6}O^{12}.$$

Lactone métasaccharique.

Équiv... $C^{12}H^{6}O^{12} + 2H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{6}H^{6}O^{6} + 2H^{2}O$ = O.CO.CHOH.CH.CHCH.OH.CO.O.

Il est en cristaux aiguillés, fusibles à 68 degrés ; au-dessus de cette température, il perd son eau de cristallisation, jaunit vers 160 degrés, puis fond de nouveau, en se décomposant complètement vers 180 degrés.

Il est très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'alcool et dans l'eau froide, insoluble dans l'éther. Il donne facilement naissance à des solutions sursaturées ; la solution aqueuse étendue, bouillie pendant quinze minutes avec de la craie, laisse déposer par le refroidissement un métasaccharate, qui a pour formule :

$$C^{12}H^{8}Ca^{2}O^{16} + H^{2}O^{2}.$$

Les *sels de potassium* et *de sodium* n'ont pas été obtenus à l'état cristallisé : ils se décomposent à l'air en devenant rouges.

Le lactone métasaccharique réduit les sels de cuivre en solution alcaline. Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il donne de l'acide adipique normal, $C^{12}H^{10}O^{8}$. L'acide métasaccharique est donc un *acide tétroxyadipique normal*, bibasique et tétralcoolique :

$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(O^{4})(O^{4}),$$

en atomes :

$$C^{6}H^{10}O^{8} = CO^{2}H.(CHOH)^{4}.CO^{2}H,$$

et l'arabinose, point de départ des acides arabonique, arabinose-carbonique et métasaccharique, est l'aldéhyde du pentoxypentane normal, $C^{10}H^{10}O^{10}$, en atomes :

$$C^{5}H^{10}O^{5} = CH^{2}OH.(CHOH)^{3}.CHO.$$

C'est un corps intermédiaire entre l'érythrite et le dextrose (Kiliani).

3° *Acide manosaccharique inactif.*

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{16}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{8}$.

On obtient le lactone correspondant en mélangeant des solutions équimoléculaires de lactones (*d*) et (*l*). On peut encore préparer le même corps en oxydant par l'acide azotique le lactone mannonique (*i*).

Il cristallise dans l'eau bouillante, par le refroidissement, en longs prismes, qui fondent vers 190 degrés en se décomposant. Il fournit, comme son isomère lactonique droit, des sels, un diamide et des hydrazides (E. Fischer).

V. — Acide isosaccharique.

On triture le chlorhydrate de glucosamine, $C^{12}H^{13}AzO^{5}.HCl$, avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,20, à la température de 30-40 degrés ; lorsque la dissolution est complète, on évapore au bain-marie pour chasser l'excès de réactif, en ayant soin d'éviter une élévation de température capable de provoquer un

dégagement tumultueux de vapeurs rutilantes. On reprend le résidu par l'eau, on ajoute du carbonate de chaux et on fait bouillir, afin d'éliminer l'acide oxalique; la liqueur filtrée, décolorée au noir et additionnée d'alcool, laisse précipiter un sel calcique, qu'on purifie par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool. Il ne reste plus qu'à décomposer ce sel par une quantité calculée d'acide oxalique pour avoir l'acide libre.

L'acide isosaccharique cristallise en beaux prismes orthorhombiques, fusibles à 185 degrés; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine dans l'éther. Ses solutions sont dextrogyres.

Chauffé pendant quelque temps au-dessus de son point de fusion, il perd de l'eau, de l'acide carbonique, et fournit un précipité blanc, cristallin, d'acide pyromucique, $C^{10}H^{4}O^{6}$.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{8}Ca^{2}O^{16}$ (à 100 degrés), est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{8}Ba^{2}O^{16}$, se dépose sous forme de croûtes cristallines.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^{8}Cu^{2}O^{16}$, est un précipité cristallin, d'un vert clair.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{8}Ag^{2}O^{16}$, est un précipité blanc, cristallin, que l'eau décompose avec dépôt métallique, en présence de l'ammoniaque.

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{12}H^{10}O^{16})$, se prépare au moyen du gaz chlorhydrique et du sel de calcium en suspension dans l'alcool absolu.

Il est en aiguilles enchevêtrées, d'aspect neigeux, fusibles à 73 degrés, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, beaucoup moins dans la benzine et le chloroforme (Tiemann).

VI. — Acide parasaccharique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{16}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{8}$.

Cet acide, encore mal déterminé et qui est peut-être identique avec l'un de ceux qui précèdent, a été signalé par Habermann dans le dédoublement de la glycyrrhizine sous l'influence de l'acide sulfurique étendu. La liqueur acide et filtrée est saturée par du carbonate de baryum; on concentre et on précipite par l'alcool le sel barytique soluble; on purifie ce sel en précipitant plusieurs fois par l'alcool ses solutions aqueuses. On obtient finalement un acide gommeux, brun, hygroscopique, soluble dans l'eau et dans l'alcool, réduisant la liqueur de Fehling, donnant des sels de potassium, de calcium et de cadmium solubles et amorphes.

VII. — Acides mucIQUES.

1° *Acide mucique ordinaire.*

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{8} = C^{4}H^{4}(OH)^{4}.(CO^{2}H)^{2}$.

L'acide mucique a été découvert par Scheele en 1780. Comme l'acide saccharique, avec lequel il est isomère, il prend naissance par l'action de l'acide nitrique sur des hydrates de carbone appartenant à un autre groupe que ceux qui produisent l'acide saccharique : le sucre de lait, la dulcite, le mélitose, la gomme arabique, la quercite, la pectine et l'acide pectique, plusieurs mucilages, etc. Il a été étudié par plusieurs chimistes, notamment par Laugier, Berzelius, Malaguti, Liebig et Pelouze, Kent et Tollens, E. Fischer, etc.

On le prépare en traitant 1 partie de sucre de lait pulvérisé par 2 parties d'acide nitrique ($D = 1,4$) étendu de 2 parties d'eau ; dès que l'action commence, on enlève le feu ; l'attaque terminée, on ajoute à la liqueur son volume d'eau, et on sépare l'acide mucique qui se précipite sous forme pulvérulente. On le purifie en passant par le sel ammoniacal, qu'on fait cristalliser avant de le décomposer par l'acide nitrique.

Il est préférable de chauffer 100 grammes de lactose avec 1200 centimètres cubes d'acide azotique, d'une densité de 1,15 ; on se sert d'une capsule de porcelaine qu'on laisse sur un bain-marie jusqu'à réduction de 150-200 centimètres cubes ; on laisse refroidir et on ajoute 200 centimètres cubes d'eau : au bout de quelques jours, on enlève par filtration l'acide mucique qui s'est déposé. Le rendement est de 30 à 40 grammes. Les eaux mères, à l'évaporation, en fournissent encore une petite quantité ; elles retiennent de l'acide oxalique et de l'acide tartrique.

En substituant le galactose au sucre de lait, le rendement est de 77 pour 100 (Kent et Tollens).

On peut aussi se servir de gomme arabique. A cet effet, on chauffe 1 partie de gomme avec 4 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,35, et on laisse la réaction s'effectuer d'elle-même, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. Pour enlever les sels calcaires, provenant de la gomme, on reprend le produit par la potasse et on précipite par l'acide chlorhydrique. On pourrait encore purifier la gomme au préalable en la dissolvant dans de l'acide chlorhydrique étendu et en précipitant l'arabine par l'alcool.

L'acide mucique est en poudre blanche, cristalline, craquant sous la dent. Ses cristaux sont des prismes orthorhombiques, microscopiques, qui se transforment parfois en prismes rectangulaires par suite de la troncature des arêtes latérales.

Il fond à 213 degrés, et la fusion commence vers 206 degrés, lorsqu'on le chauffe très lentement.

Il est fort peu soluble à froid, ce qui le distingue de l'acide saccharique, 1 partie exigeant environ 300 parties d'eau pour se dissoudre. On a admis

jusque dans ces derniers temps que, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il se change en un acide plus soluble et plus énergique, l'acide paramucique de Malaguti, mais ce dernier n'est autre chose que le lactone mucique (E. Fischer); ce fait démontre que les données sur les solubilités de l'acide mucique à diverses températures doivent être erronées, la solubilité dépendant de la durée de l'ébullition, de la formation plus ou moins abondante de lactone, cet anhydride se transformant d'ailleurs partiellement par ébullition dans l'eau en acide mucique. L'acide mucique est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé avec de l'eau à 180 degrés, il donne plusieurs corps, notamment de l'acide pyromucique, $C^{10}H^4O^6$. A la distillation sèche, il fournit entre autres produits le même acide, de l'eau et du gaz carbonique (Scheele) :

$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^{10}H^4O^6 + C^2O^4 + 3\,H^2O^2.$$

Dans les mêmes circonstances, le sel ammoniacal donne surtout le carbopyrrol-amide, accompagné d'un peu de pyrrol, d'eau et d'acide carbonique, tandis que le sel d'éthylamine engendre l'éthylcarbo-pyrrolamide (Bel et Lapper).

L'acide mucique ne réduit pas la liqueur de Fehling. Traité par l'acide nitrique bouillant, il engendre de l'acide oxalique et de l'acide racémique. Chauffé avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, il donne naissance à de l'acide formique. La potasse fondante fournit un mélange d'acétate et d'oxalate de potassium :

$$C^{12}H^{10}O^{16} = 2\,C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8.$$

Il est transformé par le perchlorure de phosphore en acide muconique dichloré (Liès-Bodard). En traitant l'acide mucique par six équivalents de perchlorure, Wichelhaus a obtenu du chlorure chloromuconique, $C^{12}H^2Cl^2O^4.Cl^2$, lequel, au contact de l'eau, se change en acide chloromuconique, $C^{12}H^4Cl^2O^8$.

Chauffé pendant vingt heures, à 140 degrés, avec de l'acide iodhydrique en excès et du phosphore, il est ramené à l'état d'acide adipique, $C^{12}H^{10}O^8$. L'acide mucique est donc un acide tétroxyadipique (Crum-Brown). A 100-150 degrés, les acides chlorhydrique et bromhydrique déterminent la formation d'acide déhydromucique, $C^{12}H^4O^{10}$.

Lorsqu'on fait fermenter le mucate de calcium avec certains tissus musculaires, comme le gésier de poulet, de l'eau et du carbonate de chaux, on observe la production de gaz carbonique, d'hydrogène et d'acide acétique, accompagné d'un peu d'acide butyrique (Rigault).

MUCATES.

L'acide mucique est bibasique et tétralcoolique. Les mucates ont été étudiés par Hagen, Johnson, Klein, Malaguti.

Les mucates à base d'alcali sont très solubles, les autres peu solubles dans l'eau; soumis à l'action de la chaleur, ils exhalent une odeur de caramel.

Leurs solutions aqueuses sont précipitées par les acides, en raison du peu de solubilité de l'acide mucique.

Le *sel neutre d'ammonium*, $C^{12}H^{8}(AzH^{4})^{2}O^{16}$, se prépare en saturant une dissolution aqueuse bouillante d'acide libre par du carbonate d'ammonium ; on purifie par plusieurs cristallisations les cristaux qui se déposent par le refroidissement (Malaguti).

Il est en prismes quadrangulaires, aplatis, sans saveur; vers 220 degrés, il se ramollit, jaunit et dégage de l'ammoniaque au-dessus de cette température ; puis il y a formation de gaz carbonique, d'acide pyromucique et de dipyromucamide ; il reste dans la cornue un peu de charbon et de paracyanogène.

Le *sel acide d'ammonium*, obtenu en additionnant d'acide mucique un soluté du sel précédent, est en aiguilles ou en prismes minces, beaucoup plus solubles dans l'eau que le sel neutre, ayant pour formule :

$$C^{12}H^{9}(AzH^{4})O^{16} + H^{2}O^{2}.$$

Les deux sels d'ammonium peuvent s'associer entre eux en proportions variables sous forme de grands cristaux transparents.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{12}H^{8}K^{2}O^{16} + 2H^{2}O^{2}$, est sous forme de grains blancs, cristallins, perdant leur eau de cristallisation entre 100 et 150 degrés ; au-dessus de cette température, il perd de l'eau de constitution et des traces seulement de gaz carbonique; il reste comme résidu du déhydromucate de potassium.

Le *sel acide*, $C^{12}H^{9}KO^{16} + H^{2}O^{2}$, est en petits cristaux transparents; il est plus soluble que le sel neutre. Chauffé au bain d'huile, dans un courant d'hydrogène, il commence par perdre de l'eau de cristallisation au-dessus de 100 degrés; vers 150 degrés, il s'élimine de l'eau, de l'acide carbonique et il se sublime de fines aiguilles cristallines dans le col du ballon, tandis qu'il reste comme résidu du pyromucate de potassium.

Le *sel neutre de sodium*, $C^{12}H^{8}Na^{2}O^{12} + 9$ Aq, cristallise en gros prismes tricliniques (Haushofer). Il perd quatre molécules d'eau à 100 degrés. Soumis à une ébullition énergique, il laisse déposer, sous forme d'une poudre blanche, un sel qui a pour formule :

$$2C^{12}H^{8}Na^{2}O^{16} + H^{2}O^{2}.$$

Le *sel acide*, $C^{12}H^{9}NaO^{16} + 7$ Aq, est en prismes incolores, brillants, perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel neutre de calcium*, $C^{12}H^{8}Ca^{2}O^{16} + 3$ Aq, se précipite lorsqu'on mélange des solutés de mucate d'ammonium et de chlorure de calcium; il est à peine soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'acide acétique.

Le *mucate de baryum*, $C^{12}H^{8}Ba^{2}O^{16} + 3$ Aq, se prépare au moyen du sel d'ammonium et du chlorure de baryum ; le précipité ne se forme pas immédiatement : il est bon de porter à l'ébullition ou de frotter les parois de verre

avec une baguette. En présence de l'ammoniaque, le chlorure de baryum détermine dans l'acide mucique un précipité cristallin de mucate de baryum.

Le *mucate de magnésium*, $C^{12}H^8Mg^2O^{16}+^2H^2O^2$ (à 100 degrés), s'obtient avec le sel d'ammonium et le sulfate de magnésie.

Une solution d'acide mucique n'est pas précipitée par le sulfate de magnésie.

Le *sel neutre de plomb*, $C^{12}H^8Pb^2O^{16}+H^2O^2$ (à 100 degrés), se forme lorsqu'on précipite une solution de l'acide libre par l'acétate de plomb. C'est une poudre blanche, grenue, insoluble dans l'eau, retenant encore de l'eau de cristallisation à 100 degrés, mais devenant anhydre à 150 degrés, en prenant une couleur cannelle (Hagen).

Hagen cite aussi quelques sous-sels, par exemple le composé $C^{12}H^4Pb^6O^{16}$.

Le *sel double d'antimoine et de sodium* est un corps amorphe qui a pour formule à 100 degrés :

$$C^{12}(Sb^2O^2)NaO^{14}.$$

Il en est de même du sel correspondant de potassium, $C^{12}(Sb^2O^2)KO^{14}$ (Klein).

Le *sel de fer*, $C^{12}H^8Fe^2O^{16}+2\ H^2O^2$ (à 100 degrés), est une poudre blanche, inaltérable à l'air, qui se forme par l'addition de sulfate de fer à un soluté de mucate alcalin. Chauffé à 150-160 degrés, il se convertit en une masse brune qui prend feu au contact de l'air.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^8Cu^2O^{16}$ (à 100 degrés), se prépare par double décomposition au moyen d'un mucate soluble et du sulfate de cuivre. C'est une poudre bleuâtre, insoluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^8Ag^2O^{16}$ (à 100 degrés), est blanc, pulvérulent.

Lactone mucique.

Équiv... $C^{12}H^8O^{14}$.
Atom... $C^6H^4O^7$.

SYN. — *Acide paramucique.*

On fait bouillir 30 grammes d'acide mucique avec 2 litres d'eau, jusqu'à dissolution limpide, et on réduit à 300 centimètres cubes; l'acide non transformé se dépose en presque totalité par le refroidissement et le lactone mucique reste en solution. En continuant à faire bouillir, il y a régénération d'acide mucique; aussi, faut-il continuer l'évaporation dans le vide. Le liquide sirupeux, séparé d'un peu d'acide mucique, est repris par l'acétone pure, et le soluté est évaporé dans le vide, en présence de l'acide sulfurique. Il reste un sirop acide, incristallisable, répondant à la formule ci-dessus.

Bouilli avec de l'eau, cet anhydride reproduit l'acide mucique; dissous dans la soude, il donne du mucate de sodium. Dissous dans l'alcool absolu, il s'éthérifie en présence d'une trace d'un acide minéral; il se dépose un corps

aiguillé, fusible à 175 degrés, probablement le mucate monoéthylique. Réduit par l'amalgame de sodium, il engendre un acide-aldéhyde, puis un acide monobasique.

Avec le phénylhydrazide, il donne un dérivé, $C^{12}H^9O^{14}.Az^2H^2.C^{12}H^5$, qui cristallise dans l'acide acétique faible en lamelles incolores, fondant à 190-195 degrés en se décomposant. Il est très soluble dans l'eau chaude, ce qui le différencie nettement du dérivé mucique correspondant, lequel est à peu près insoluble (F.).

Diphénylhydrazide mucique.

Équiv... $C^{36}H^{22}Az^4O^{12}$.
Atom... $C^{18}H^{22}Az^4O^6 = C^4H^4(OH)^4(CO.Az^2H^2.C^6H^5)^2$.

Il se prépare comme le dérivé correspondant de l'acide saccharique.

Il est en paillettes jaune pâle, à peine soluble dans les dissolvants neutres; il se dissout dans la potasse alcoolique, mais sans former de sels. Chauffé au-dessus de 200 degrés, il brunit vers 220 degrés et fond au voisinage de 240 degrés en se décomposant (Maquenne).

Acide tétracétylmucique.

Équiv... $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^4(O^4)O^4) + 2H^2O^2$.
Atom... $C^4H^4(C^2H^3O^2)^4(CO^2H)^2 + 2H^2O$.

Ce corps prend naissance lorsqu'on fait bouillir, jusqu'à dissolution complète, de l'acide mucique avec le double de son poids d'anhydride acétique, en présence d'un fragment de chlorure de zinc fondu; une affusion d'eau donne un précipité, qu'on purifie par des lavages à l'eau et une cristallisation dans l'alcool.

Il est en belles aiguilles blanches, efflorescentes, peu solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool chaud; il fond à 266 degrés (corr.). Il présente une forte réaction acide, et cependant ne fournit pas de sels avec les alcalis, ces derniers le saponifiant immédiatement avec production d'acétate et de mucates alcalins. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés (Maquenne).

Il est digne de remarque qu'en présence de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc, l'acide mucique et l'acide saccharique ne se comportent pas de la même manière, ce dernier seul étant susceptible d'engendrer un lactone diacétylsaccharique. Cela tient sans doute à ce que l'acide saccharique est symétrique dans sa constitution, tandis que l'acide mucique et les corps du même groupe deviendraient des hydrates acétoniques, comparables à l'acide mésoxalique et à l'acide dioxytartrique, mais beaucoup plus stables, puisqu'ils ne donnent pas les réactions des acétones. Toutefois, le dédoublement de l'acide mucique et de la dulcite en acides oxalique et tartrique par oxydation, semble démontrer la structure acétonique des acides muciques (Maquenne).

2° *Acide talomucique.*

Chauffé avec de la quinoléine ou de la pyridine, l'acide galactonique se transforme en un isomère, l'acide talonique; par réduction, cet acide se change en un sucre, le *talose*, et par oxydation, en un acide talomucique :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{12}H^{10}O^{16}.$$

A son tour, sous l'influence de la pyridine, l'acide talomucique se convertit partiellement en acide mucique : il se distingue de ce dernier par sa grande solubilité dans l'eau et par son activité optique (Fischer).

Pour le préparer, on prend pour point de départ le liquide sirupeux qui résulte, dans la préparation de l'acide talonique, de la décomposition du sel de cadmium, après la séparation du galactonate de cadmium (voy. *Acide talonique*). On traite 1 partie de ce sirop par 5 parties d'acide nitrique, d'une densité de 1,15, on évapore rapidement au bain-marie, en ajoutant de l'eau de temps en temps et en agitant, afin d'enlever l'acide azotique en excès; on reprend le résidu par l'eau, qui laisse de côté l'acide mucique formé aux dépens de la petite quantité d'acide galactonique coutenu dans la matière première. La liqueur filtrée, neutralisée par la craie et décolorée au noir, fournit par concentration une poudre cristalline à peine colorée. On décompose le sel calcique par une solution chaude d'acide oxalique en léger excès, on précipite cet excès par la chaux et on concentre la liqueur filtrée : il reste un liquide sirupeux qu'on reprend par l'acétone pure, avant de le transformer en sel de calcium. Ce dernier est sous forme de cristaux, qu'on lave à froid avec de l'acétone et qu'on purifie par cristallisation dans le même véhicule bouillant. On régénère l'acide à la manière ordinaire.

L'acide talomucique est en fines aiguilles, fondant à 158 degrés, en se décomposant; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu chaud; lorsqu'on évapore sa solution alcoolique, il s'éthérifie partiellement; cristallisé, il est peu soluble dans l'acétone, même à chaud. Sa solution aqueuse, qui ne réduit pas la liqueur de Fehling, est dextrogyre; à la température de 20 degrés, le pouvoir rotatoire a pour valeur :

$$[\alpha]_D = + 29^\circ,4.$$

A l'ébullition, le pouvoir rotatoire de la solution aqueuse diminue, par suite de la formatiou de lactone.

Le *sel de calcium* est peu soluble dans l'eau : bouilli avec ce liquide, il fond et se réunit en une masse dure; sa solution aqueuse est précipitée par l'alcool; dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, il donne un soluté qui perd à chaud une partie de son pouvoir rotatoire, par suite de la formation de lactone, caractère qui différencie nettement l'acide talomucique des acides saccharique et mannosaccharique.

L'*hydrazide talomucique* est plus soluble dans l'eau chaude que le dérivé mucique correspondant. Il fond à 185-190 degrés.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 150 degrés, en tubes scellés, 1 gramme d'acide talomucique avec 1 gramme d'acide chlorhydrique concentré et autant d'acide bromhydrique fumant, on obtient 0,19 d'acide déhydromucique cristallisé.

Chauffe-t-on, en tubes scellés et à 140 degrés pendant trois heures, 1 gramme d'acide talomucique avec 2 grammes de pyridine et 10 grammes d'eau, en passant par le sel de baryum, on obtient après cristallisation dans l'eau chaude une petite quantité d'acide mucique fusible à 213 degrés (F.).

3° *Acide allomucique.*

On dissout 100 grammes d'acide mucique dans 1 litre d'eau, on ajoute 200 grammes de pyridine commerciale et on chauffe le tout en vase clos, vers 140 degrés, pendant trois heures. La liqueur est décolorée par le noir animal, filtrée et additionnée de 220 grammes de baryte en solution concentrée; on fait bouillir pour chasser l'alcali organique, on sépare par filtration les sels de baryum et on les décompose exactement par l'acide sulfurique. Après un nouveau traitement au noir, on évapore la liqueur filtrée pour l'amener à 300 centimètres cubes; la majeure partie de l'acide mucique non transformé se dépose par le refroidissement; on filtre, on étend d'eau pour avoir un litre de liquide et on ajoute 140 grammes d'acétate de plomb. Après avoir chauffé pendant deux heures au bain-marie, on filtre la liqueur refroidie, on lave les sels de plomb à l'eau froide et on les décompose par l'hydrogène sulfuré. Par concentration, on obtient de l'acide allomucique qui ne contient plus qu'une petite quantité d'acide mucique, qu'on enlève en reprenant le tout par 10 parties d'eau bouillante : en répétant au besoin cette opération, on finit par éliminer l'acide mucique.

L'acide allomucique est inactif. Il se dissout dans dix à douze fois son poids d'eau bouillante : il est très peu soluble dans l'alcool. Toutefois, sa solution aqueuse, après une ébullition prolongée, fournit un produit très soluble dans l'alcool, sans doute le lactone correspondant. Il fond à 166-171 degrés en se décomposant.

Chauffé avec son poids d'acide chlorhydrique concentré et autant d'acide bromhydrique fumant, pendant huit heures à 150 degrés, il se transforme en acide déhydromucique, $C^{12}H^{4}O^{10}$:

$$C^{12}H^{10}O^{16} = 3H^{2}O^{2} + C^{12}H^{4}O^{10}.$$

La formation de ce corps, qui peut être sublimé sans décomposition et que l'action prolongée de la chaleur transforme en acide pyromucique, est une propriété générale des acides de la formule $C^{12}H^{10}O^{16}$. Tollens et Sohst l'ont retrouvée dans l'acide saccharique, Tiemann et Haarmann dans l'acide isosaccharique, et Fischer l'a observée avec l'acide mannosaccharique.

En traitant l'acide allomucique par la pyridine, on le transforme partiellement en acide mucique, qu'on isole aisément en mettant à profit sa faible solubilité (F.).

Les *allomucates de potassium, d'ammonium, de sodium, de magnésium* sont beaucoup plus solubles que les sels correspondants de l'acide mucique et ne présentent rien de caractéristique.

Le *sel de calcium* est cristallin. Il a pour formule :

$$C^{16}H^{8}Ca^{2}O^{16} + 3Aq,$$

lorsqu'il a été séché à 100 degrés; à 130 degrés, il ne contient plus qu'une molécule d'eau.

Les *sels de baryum* et *de cadmium* sont également cristallisés.

Le *monophénylhydrazide* est un précipité cristallin, très soluble dans l'eau chaude.

Le *diphénylhydrazide*, à peine soluble, cristallise en lamelles qui fondent à 213 degrés en se décomposant (Fischer).

III

ACIDES $C^{18}H^{16}O^{16}$.

ACIDE TÉTRAOXYDIPROPYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{16}O^{16} = C^{18}H^{8}(H^{2}O^{2})^{4}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{9}H^{16}O^{8} = [OH.CH^{2}CH(OH).CH^{2}]^{2}.C(CO^{2}H)^{2}$.

Il prend naissance, d'après Hjelt, lorsqu'on traite par la baryte l'anhydride $C^{18}H^{10}Br^{2}O^{8}$ de l'acide $C^{18}H^{14}Br^{2}O^{12}$:

$$C^{18}H^{14}Br^{2}O^{12} + 2H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{18}H^{16}O^{16}.$$

Corps instable, qui se dédouble aisément en gaz carbonique et acide tétraoxydipropylacétique, $C^{16}H^{16}O^{12}$.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{16}$.

BELL. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide saccharique. *Soc. chim.*, XXXIV, 255.

BELL et LAPPER. — Distillation des sels ammoniacaux des acides saccharique et mucique. *Soc. chim.*, XXX, 515.

Berzelius. — Sur les acides mucique et saccharique. *Ann. chim. et phys.*, XCII, 141 ; XCIX, 5 ; XCV, 51.
Cobenzl et Schmitt. — Distillation sèche des mucates. *Soc. chim.*, XLIII, 189.
Crum-Brown. — Transformation de l'acide saccharique en acide adipique. *Bull. Soc. chim.*, V, 372 (1862).
Easterfield. — Transformation de la mannite en acide mannosaccharique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 974.
Fischer (E.). — Réduction des acides du groupe des sucres. *Soc. chim.* [3], III, 888 ; V, 699.
— Sur les acides sacchariques (*l*) et (*i*). *Ibid.* [3], V, 709.
— Sur un nouvel isomère de l'acide mucique et sur le soi-disant acide paramucique. *Ibid.* [3], VII-VIII, 734.
— Nouvel isomère de l'acide galactonique et de l'acide mucique, l'acide talomucique. *Ibid.*, VII-VIII, 774.
Fischer et Hertz. — Réduction de l'acide mucique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 966.
Fischer et Piloty. — Réduction de l'acide saccharique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 105.
Fischer et Stahel. — Transformation de l'acide gulonique (*l*) en acide saccharique (*l*). *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 109.
Guérin-Varry. — Mémoire sur l'acide malique artificiel de Scheele. *Ann. chim. et phys.*, LII, 318 (1833).
Gruber. — Action de l'anhydride azoteux sur l'acide protocatéchique. *Soc. chim.*, XXXII, 537.
Habermann. — Dédoublement de la glycyrrhizine : acide parasaccharique. *Jahresb. der Chem.*, 1092 (1880).
Hagen. — Sur l'acide mucique et les mucates. *Journ. pharm. et chim.*, XII, 310 (1847). — *Ann. Pogg.*, LXXI, 531.
Hess. — Sur l'acide saccharique. *Ann. Pogg.*, XLII, 347. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXVI, 1 ; XXX, 302.
Hjelt. — Acide tétraoxydipropylmalonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXVI, 67.
Kékulé. — Acide carboxytartronique et constitution de la benzine. *Soc. chim.*, XLII, 536.
Kent et Tollens. — Sur le galactose et l'acide mucique. *Soc. chim.*, XLIV, 529 ; XLV, 281
Kiliani. — Transformation de l'acide arabinose-carbonique en acide métasaccharique. *Soc chim.*, XLVIII, 282.
Kiliani et Scheibler. — Transformation de la quercite en acide mucique. *Soc. chim.* [3], III, 715.
Klein. — Émétiques des acides mucique et saccharique. *Soc. chim.*, XLI, 20.
Köttnitz. — Sur quelques dérivés de l'acide mucique. *Soc. chim.*, XIX, 313.
Lash Miller. — Préparation de l'acide dioxytartrique libre. *Soc. chim.* [3], IV, 492.
Liebig. — Constitution de l'acide mucique. *Ann. chim. et phys.*, XLIII, 131 ; [2], LXVIII, 59
Limpricht. — Recherches sur les acides mucique et pyromucique. *Soc. chim.*, XIX, 458.
Malaguti. — Mémoire sur l'acide mucique. *Ann. chim. et phys.* [2], LXIII, 86.
Maquenne. — Sur quelques dérivés des acides mucique et saccharique. *Soc. chim.*, XLVIII, 719.
— Action des aldéhydes sur l'acide dioxytartrique. *Ibid.* [3], IV, 609.
Motte (de la). — Action de l'acide iodhydrique et du perchlorure de phosphore sur l'acide saccharique. *Soc. chim.*, XXXIV, 256.
Prout. — Recherches sur l'acide mucique. *Journ. de pharm.*, XIV, 240 (1828).
Scheele. — Découverte de l'acide mucique. *Opusc.*, II, 111, 203 (1780).
Thaulow. — Mémoire sur l'acide saccharique. *Ann. chim. et phys.*, LXIX, 52.
Tiemann. — Dédoublement du chlorhydrate de glucosamine : acide isosaccharique. *Soc. chim.*, XLIII, 278.
Wichelhaus. — Action du perchlorure de phosphore sur les acides mucique et saccharique. *Soc. chim.*, V, 395.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{16}$.

I

ACIDES $C^{10}H^{8}O^{16}$.

ACIDE DÉSOXALIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{6}O^{16} = C^{10}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(O^{4})^{3} + H^{2}O^{2}$.

Atom... $C^{5}H^{6}O^{8} = \begin{matrix} C(OH).(CO^{2}H) \\ | \\ CH(OH).CO^{2}H \end{matrix} + H^{2}O$.

Il a été découvert, en 1860, par Löwig en traitant l'éther oxalique par l'eau et l'amalgame de sodium.

L'éther est mis en contact avec de l'amalgame de sodium à 3 pour 100 dans des éprouvettes qu'on agite et qu'on refroidit successivement, de manière à bien mélanger la masse et à éviter toute élévation notable de température.

Lorsqu'on a fait réagir un volume d'amalgame au moins égal à celui de l'éther oxalique, l'opération est terminée, on épuise avec de l'éther et on traite à plusieurs reprises la solution éthérée par l'eau. A l'évaporation spontanée, l'éther abandonne de beaux et gros cristaux, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, doués d'une saveur amère, fusibles à 85 degrés; c'est l'éther désoxalique, corps qui fond à 85 degrés et bout à une température supérieure à 200 degrés, en se décomposant.

Pour isoler l'acide organique, on saponifie l'éther par une lessive concentrée de potasse, on sursature par l'acide azotique et on précipite par le nitrate de plomb. Il ne reste plus qu'à décomposer le sel plombique par l'hydrogène sulfuré et à évaporer la solution sous la cloche sulfurique (Löwig).

L'acide désoxalique cristallise en prismes déliquescents, avec une molécule d'eau qu'on ne peut guère enlever, car la décomposition commence vers 45 degrés, avec dégagement de gaz carbonique et production d'acide racémique :

$$C^{10}H^{8}O^{16} = C^{2}O^{4} + C^{8}H^{6}O^{12}.$$

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique, à 160 degrés, il donne du gaz carbonique et de l'acide succinique :

$$C^{10}H^{6}O^{16} + 2H^{2} = C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} + C^{8}H^{8}O^{8}.$$

L'acide désoxalique est tribasique et dialcoolique.

Le *sel acide de potassium*, $C^{10}H^4K^2O^{16}$, est en croûtes cristallines, solubles dans 19,4 parties d'eau à 16 degrés.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^3K^3O^{16}$, est gommeux : il devient peu à peu cristallin sous la cloche sulfurique.

Le *sel neutre de sodium*, $C^{10}H^3Na^3O^{16}$, se décompose vers 130 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^3Ca^3O^{16} + 3Aq$, est blanc, pulvérulent.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^3Ba^3O^{16}$ (à 110 degrés), est une poudre amorphe, insoluble dans l'alcool (Klein).

Le *sel de plomb* a pour formule, à 100 degrés :

$$C^{10}H^3Pb^3O^{16} + Aq.$$

On connaît un sel basique qui a pour formule :

$$C^{10}H^3Pb^3O^{16} + 2PbO.$$

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^3Ag^3O^{16}$, est un précipité bleu, pulvérulent, facilement décomposable à la lumière.

II

ACIDES $C^{12}H^8O^{16}$.

I. — Acide dioxypropényltricarbonique.

Équiv... $C^{12}H^8O^{16} = C^{12}H^4(H^2O^2)^2(O^4)^3$.
Atom... $C^6H^8O^8 = (OH)^2.C^3H^3(CO^2H)^3$.

Il prend naissance, en même temps que les acides oxalique et glycolique, lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique l'isosaccharine, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

On chauffe à 35 degrés l'isosaccharine avec trois fois son poids d'acide nitrique concentré; on ajoute de l'eau chaude et on sature par le carbonate de calcium; séparé du dépôt d'oxalate de calcium, le liquide encore acide est neutralisé par la chaux et porté à l'ébullition : la réaction acide reparaît, on neutralise par l'eau de chaux et on répète cette opération tant que la solution ne reste pas neutre après ébullition. Pendant ces opérations, il se fait un précipité floconneux blanc, incristallisable, qu'on additionne d'acide oxalique, de manière à obtenir un sel $C^{12}H^7CaO^{16}$, qui cristallise par concentration en prismes incolores et brillants.

L'acide libre est un sirop incolore, incristallisable, qui perd de l'acide carbonique vers 100 degrés. Chauffé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, il perd de l'acide carbonique et se change en acide glutarique, $C^{10}H^8O^8$:

$$C^{12}H^8O^{16} + 2H^2 = 2H^2O^2 + C^2O^4 + C^{10}H^8O^8.$$

Les *sels neutres de calcium, de baryum, de strontium* et *de plomb* sont incristallisables, à peine solubles dans l'eau.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{12}H^5K^3O^{16}$, est également incristallisable et peu soluble dans l'eau.

II. — Acide oxycitrique.

Équiv... $C^{12}H^8O^{16} = C^{12}H^8(H^2O^2)^2(O^4)^3$.
Atom... $C^6H^8O^8 = (OH)^2.C^3H^3(CO^2H)^3$.

Il a été obtenu par Pawolleck en traitant par les alcalis l'acide chlorocitrique résultant de la fixation des éléments de l'acide hypochloreux sur l'acide aconitique. Lippmann a constaté sa présence dans le jus de betterave, en compagnie avec les acides aconitique, tricarballylique et citrique.

Pour le préparer, on chauffe une solution d'acide chlorocitrique avec un lait de chaux en excès : il se fait un précipité volumineux qui devient bientôt grenu et cristallin. Il faut que la solution soit assez étendue pour que l'aconitate de calcium, s'il en existe, reste en dissolution. On lave ce sel à l'eau, on le décompose par l'acide sulfurique et l'excès de ce dernier est neutralisé exactement par la baryte, après l'élimination du sulfate calcique par l'alcool On répète au besoin ce traitement et on passe par le sel plombique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide oxycitrique, d'abord sirupeux, finit par se prendre en aiguilles déliquescentes, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel de potassium* est incristallisable.

Le *sel sodique neutre*, après plusieurs mois, donne des indices de cristallisation.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^5Ca^3O^{16} + 9Aq$, préparé par double décomposition, est sous forme d'un précipité volumineux, amorphe, devenant cristallin avec le temps ou mieux à l'ébullition. Il est alors en masses aiguillées, microscopiques, ne perdant toute leur eau de cristallisation que vers 210 degrés. Il est très peu soluble, mais il se dissout aisément dans l'acide acétique étendu.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^5Ba^3O^{16} + 5Aq$, qui est encore moins soluble que le précédent, est une poudre amorphe, blanche, devenant confusément cristalline par l'ébullition; il est insoluble dans l'alcool.

Le *sel de zinc* est sous forme d'un précipité d'abord floconneux, puis grenu, qu'on prépare avec le sel sodique et l'acétate de zinc.

Le *sel de cadmium*, $C^{12}H^4Cd^4O^{16} + 3H^2O^2$, se prépare par double décomposition; il devient rapidement cristallin lorsqu'on le chauffe en vase clos à 130 degrés. Il est alors en tables microscopiques, transparentes, d'apparence clinorhombique, peu solubles dans l'eau. Il se déshydrate seulement à 210-220 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^4Cu^4O^{16} + nH^2O^2$, est très soluble; sa solution aqueuse, traitée par l'alcool, fournit une poudre pâle, d'un bleu verdâtre.

Le *sel de plomb* est sous forme d'un précipité blanc, très dense.

Les *sels de mercure* et *d'argent* sont des précipités blancs, qui noircissent facilement.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{16}$.

BRUNNER. — Recherches sur l'acide désoxalique. *Soc. chim.*, XV, 65; XXXIII, 21.
GERDERMANN. — Transformation de l'oxalate d'amyle en désoxalate d'amyle. *Soc. chim.*, IV, 370.
KILIANI. — Oxydation de l'isosaccharine. *Soc. chim.*, XLV, 757.
KLEIN (J.). — Constitution de l'acide désoxalique. *Soc. chim.*, XXXV, 115.
LIPPMANN. — Présence de l'acide oxycitrique dans le jus de betterave. *Soc. chim.*, XLI, 54.
LOWIG. — Sur les produits de l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique : acide désoxalique. *Rép. de chim. pure*, II, 384 (1860); IV, 116 (1862)
— Transformation de l'acide désoxalique en acide paratartrique. *Bull. Soc. chim.*, 209 (1863).
PAWOLLECK. — Dérivés de substitution de l'acide citrique : acide oxycitrique. *Soc. chim.*, XXV, 461.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{16}$.

On ne connaît encore aucun acide à fonction complexe répondant à ces formules; l'acide acétylentétracarbonique, $C^{12}H^{6}O^{16}$, dont l'éther a été décrit par Conrad, Bischoff, Rach et Guthzeit, étant un acide tétrabasique à fonction simple.

Il en est de même des acides $C^{14}H^{8}O^{16}$, comme les acides isoallylène-tétracarbonique et dicarboxyglutarique; des acides $C^{16}H^{10}O^{16}$, comme l'acide diméthylacétyltétracarbonique (voy. p. 1415).

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{16}$.

Plusieurs des corps qui correspondent à cette formule sont des acides tétrabasiques à fonction simple. Tel est le cas de l'acide dicarbintétracarbonique de Bischoff et Rach, $C^{12}H^{4}O^{16}$; des acides $C^{14}H^{6}O^{16}$, comme les acides dicarboxyglutaconique, triméthylentétracarbonique, propargylène-tétracarbonique. Les autres sont des acides à fonction complexe.

I

ACIDES $C^{32}H^{24}O^{16}$.

I. — Acides camphoglycuroniques.

Équiv... $C^{32}H^{24}O^{16}$.
Atom... $C^{16}H^{24}O^{8}$.

Les chiens, nourris avec des aliments contenant du camphre, renferment des acides particuliers qui ont été signalés par Wiedemann. En reprenant cette étude, Meyer et Schmiedeberg ont pu caractériser les trois corps suivants : les acides α et β-camphoglycuroniques, un acide azoté, amorphe, l'acide uramido-camphoglycuronique.

1° *Acide α-camphoglycuronique.*

Pour le préparer, on traite l'urine par le sous-acétate de plomb, on décompose le précipité par le carbonate d'ammonium et on chauffe la solution avec de la baryte, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Traité d'abord par l'acide carbonique, concentré par évaporation et précipité par l'alcool, le liquide laisse déposer des sels barytiques, qu'on chauffe au bain-marie avec de l'eau et de l'hydrate de barynm, pour les transformer en composés basiques, amorphes et peu solubles ; après un lavage, on les décompose par une quantité calculée d'acide sulfurique et on amène à consistance de sirop.

L'acide α-camphoglycuronique se dépose parfois en cristaux lorsqu'on place ce sirop dans un air sec et qu'on le transporte ensuite dans un endroit humide ; au bout de quelques semaines, la masse se remplit de petits cristaux, qu'on isole et qu'on égoutte sur du papier buvard (M. et S.).

Dans la plupart des cas, on passe par les sels d'argent. A cet effet, les acides bruts sont saturés par de l'oxyde d'argent récemment préparé ; dans la liqueur filtrée se déposent, au bout d'un temps plus ou moins long, les sels d'argent cristallisés des acides α et β. On les sépare par des cristallisations fractionnées, le sel α étant le moins soluble ; on isole l'acide α par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide chlorhydrique et on l'obtient à l'état cristallin en soumettant sa solution à l'évaporation lente.

L'acide α est en très petites lamelles, parfois réunies en mamelons incolores, solubles dans 15 à 20 parties d'eau froide ; il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'eau chaude, mais il est insoluble dans l'éther ; sa solution aqueuse ne réduit pas l'oxyde cuivrique.

Il retient une molécule d'eau qui se dégage rapidement dans le vide à 90-100 degrés. A l'état anhydre, il commence à se ramollir vers 100 degrés, puis fond à 128-130 degrés. Il est lévogyre ; en solution aqueuse à 4 pour 100 d'acide cristallisé, il a pour pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = -32°,85.$$

L'acide α, comme son isomère, se dédouble sous l'influence des acides étendus en acide glycuronique, $C^{12}H^{10}O^{14}$, et en un produit aromatique, le *camphérol*, $C^{20}H^{16}O^{4}$, corps isomérique avec l'oxycamphre de Wheeler :

$$C^{32}H^{24}O^{16} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{10}O^{14} + C^{20}H^{16}O^{4}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{22}Ba^{2}O^{16} + H^{2}O^{2}$ ou $2\,H^{2}O^{2}$, est en mamelons ou en fines aiguilles, longues et fusibles, ne perdant pas leur eau de cristallisation à 100 degrés.

Lorsqu'on chauffe ce sel avec un excès de baryte, il se forme un dérivé basique, peu soluble, et, en même temps, une portion passe à la modification β, qui est incristallisable et dont la proportion augmente avec la durée de la chauffe.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{22}Ag^{2}O^{16} + n\,H^{2}O^{2}$, cristallise en fines aiguilles, souvent groupées concentriquement, perdant leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

2° *Acide β-camphoglycuronique.*

Lorsqu'on abandonne à la cristallisation les sels barytiques provenant de l'urine traitée comme il a été dit précédemment, le sel α se dépose en premier lieu, puis le sel β, et enfin celui de l'acide uramidoglycuronique. On isole l'acide β en passant par le sel d'argent. On peut encore chauffer longtemps l'acide α avec de l'hydrate de baryte; on obtient finalement un liquide sirupeux, qui se prend par la dessiccation en une masse vitreuse, cassante, fusible à 100 degrés, possédant d'ailleurs toutes les propriétés de l'acide α.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{23}AgO^{16} + 3\,H^{2}O^{2}$, est cristallin, plus soluble que le sel α. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés (M. et S.).

II. — Acide thymolglycuronique.

Équiv... $C^{32}H^{24}O^{16}$.
Atom... $C^{16}H^{24}O^{8}$.

L'ingestion du thymol, $C^{20}H^{14}O^{2}$, communique à l'urine de l'homme une coloration très foncée, par suite de la présence de l'acide thymolglycuronique. Pour isoler ce dernier à l'état de dérivé chloré, on additionne l'urine du tiers de son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis de la même quantité d'une solution étendue d'hypochlorite de sodium. Au bout de trois ou quatre jours, on recueille le précipité cristallin qui se dépose, on le reprend par la soude et on épuise la solution alcaline par l'éther, tant que ce réactif se colore; on précipite alors par l'acide sulfurique (Blum).

L'*acide dichlorothymolglycuronique*, $C^{32}H^{22}Cl^{2}O^{16}$, est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther,

l'acétone, la benzine et les alcalis. Il commence à se ramollir vers 116 degrés et fond à 125-126 degrés. Sa solution alcoolique dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_D = -66°,11.$$

Il ne réduit ni le réactif cupro-potassique, ni la solution ammoniacale d'argent.

Soumis à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique à 5 pour 100, cet acide dichloré fournit un composé huileux, $C^{20}H^{12}Cl^2O^2$, ayant la composition d'un dichlorothymol.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{21}BaCl^2O^{16}$, se dépose sous forme de croûtes blanches, cristallines.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, amorphe, qui ne paraît pas avoir été obtenu à l'état de pureté.

La formation de l'acide dichloré est la réaction la plus commode pour constater la présence dans l'urine de l'acide thymolglycuronique; on peut la réaliser chez l'homme après l'ingestion de 1 gramme de thymol, tandis que chez le chien 4 grammes de thymol ne paraissent pas susceptibles d'engendrer le même composé (Blum).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{16}$.

Blum. — Acide thymolglycuronique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 1292.

Meyer et Schmiedeberg. — Sur les principes excrétés à la suite de l'ingestion du camphre : acides camphoglycuroniques. *Soc. chim.*, XXXV, 82.

Wiedemann. — Sur l'urine des chiens qui ont absorbé du camphre. *Arch. für experim. Path. und Pharm.*, VI, 230 (1876).

CHAPITRE II

(SÉRIE AROMATIQUE)

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{16}$.

I. — Acide tétroxytéréphtalique.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{16}$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{8} = (OH)^{4}.C^{6}(CO^{2}H)^{2}$.

Le sel de soude de cet acide prend naissance lorsqu'on fait passer longtemps un courant de gaz sulfureux dans une solution faiblement alcaline d'éther dioxychinontéréphtalique, 2 $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{4}O^{16})$, et qu'on saponifie ensuite l'éther avec une lessive bouillante de soude (Löwy).

L'acide ne paraît pas susceptible d'exister à l'état libre, car, lorsqu'on décompose le sel sodique par un acide minéral, il se dégage de l'acide carbonique, et il reste de la tétraoxybenzine.

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^{4}Na^{2}O^{16}$, est en prismes jaunes, que l'eau dédouble en gaz carbonique et tétraoxychinon sodé.

Le *sel basique*, $C^{16}H^{3}Na^{3}O^{16} + C^{16}H^{2}Na^{4}O^{16} + 3\,H^{2}O^{2}$, qui prend naissance lorsqu'on saponifie à chaud l'éther par un excès d'alcali, est moins soluble que le sel disodique.

Le *dérivé tétracétylé*, $C^{40}H^{22}O^{24} = 2\,C^{4}H^{4}[4\,C^{4}H^{2}O^{2}(C^{16}H^{6}O^{16})]$, en atomes :

$$C^{20}H^{22}O^{12} = (C^{2}H^{3}O)^{4}.C^{8}H^{8}(C^{2}H^{5})^{2},$$

se prépare en faisant bouillir l'éther tétroxytéréphtalique avec de l'anhydride acétique.

Il se dépose dans l'acide acétique sous forme d'une poudre cristalline, fusible à 202 degrés (Hantzsch et Zeckendorf).

II. — Acide hélianthique.

Équiv... $C^{28}H^{18}O^{16}$.
Atom... $C^{14}H^{18}O^{8}$.

Corps mal connu signalé par Ludwig et Kromayer dans les graines du grand soleil, *Helianthus annuus* (Synanthérées), plante annuelle, originaire du Pérou, et cultivée dans nos jardins. Traité à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique étendu, il se dédouble en un sucre fermentescible et en une substance colorante violette, acide au tournesol.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{16}$.

Hantsch et Zeckendorf. — Dérivés de l'éther quinon-p-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLVIII, 390; XLIX, 513.
Kromayer et Ludwig. — Acide hélianthique. *Jahresb. der Chem.*, 596 (1859).
Löwy. — Acide tétraoxytéréphtalique. *Deuts. chem. Gesells.*, XIX, 2388.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{16}$.

I. — Acide dioxychinondicarbonique.

Équiv... $C^{16}H^{4}O^{16}$.
Atom... $C^{8}H^{4}O^{8} = CO\left<\begin{matrix}C(CO^2H):C(OH)\\C(OH):C(CO^2H)\end{matrix}\right>CO$.

L'acide libre n'est pas connu.

Lorsqu'on fait bouillir l'éther correspondant avec une lessive de soude diluée, puis qu'on ajoute de la soude concentrée, il se précipite un sel pulvérulent, amorphe, qui a pour formule:

$$C^{16}Na^{4}O^{16} + C^{16}HNa^{3}O^{16} + 2H^{2}O^{2}.$$

Ce corps, qui est peu soluble, n'est pas attaqué à froid par les acides minéraux; bouilli avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se dédouble en gaz carbonique et en dioxychinon:

$$C^{16}H^{4}O^{16} = 2C^{2}O^{4} + C^{12}H^{4}O^{8}.$$

Avec l'acide azotique fumant, il se produit de l'acide nitranilique, et avec le brome de l'acide bromanilique (Löw).

II. — Acide dioxyphénylacéto-dicarbonique.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{16}$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{8} = CO^{2}H.CH^{2}.C^{6}H(OH)^{2}(CO^{2}H)^{2}$.

On ne connaît que l'éther triéthylique qui se forme lorsqu'on fait réagir le sodium sur l'acétone-dicarbonate d'éthyle.

A cet effet, on ajoute peu à peu 21 grammes de métal dans 100 grammes d'éther bien refroidi; on chauffe d'abord à 120 degrés, puis à 145 degrés, et, lorsque la température tombe vers 80 degrés, on ajoute 500 grammes d'alcool et on fait bouillir jusqu'à dissolution complète; on acidifie avec de l'acide sulfurique étendu, on filtre et on ajoute de l'eau jusqu'à trouble persistant; il se dépose une masse jaunâtre, qu'on purifie par des lavages alcooliques à 50 pour 100 et qu'on fait finalement cristalliser dans l'alcool chaud.

Cet *éther triéthylique,* $3\,C^{4}H^{4}(C^{20}H^{8}O^{16})$, est en aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool froid et dans la ligroïne, insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis et à chaud dans les carbonates alcalins. Il fond à 98 degrés; à une température plus élevée, il se sublime partiellement et le reste se décompose (Cornelius et Pechmann).

III. — Acide citracoumalique.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{16}$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{8}$.

On opère comme pour la préparation de l'acide acétone-carbonique, $C^{10}H^{6}O^{10}$, mais sans isoler ce dernier. Au mélange froid, on ajoute encore 125 grammes d'acide sulfurique pur et on abandonne le mélange à lui-même pendant deux ou trois semaines, jusqu'à ce qu'une affusion d'eau produise un abondant précipité. On verse alors le tout dans 800 à 900 centimètres cubes d'eau, on recueille le précipité, on le lave avec un peu d'eau, avant de le faire essorer sur une plaque de porcelaine. Il est alors sous forme d'une poudre jaune verdâtre, que l'eau bouillante dissout et laisse déposer sous forme de croûtes incolores (Nième et Pechmann).

Parfaitement pur, il est blanc, peu soluble dans l'eau froide, l'éther et l'acide acétique, soluble dans l'alcool, insoluble dans la benzine et le chloroforme.

Il est assez peu stable, car l'eau bouillante l'altère déjà avec perte de gaz carbonique et formation d'acide déhydracétique :

$$C^{20}H^{8}O^{16} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{16}H^{8}O^{8}.$$

Chauffé avec de la chaux sodée, il se dédouble en acide carbonique et acide isodéhydracétique; à une température plus élevée, on obtient le mésitènelactone de Hantzsch.

C'est un acide tribasique, dont la solution neutralisée ne tarde pas à prendre une réaction acide. Il ne paraît susceptible de donner ni des sels cristallisés, ni des éthers.

Chauffé avec de l'ammoniaque aqueuse, il donne à la fin un soluté sirupeux qui laisse dégager de l'acide carbonique et de l'oxyde de mésityle; après plusieurs évaporations, l'addition d'un acide minéral précipite un corps blanc, cristallin, l'*acide lutidone-dicarbonique*, $C^{18}H^{9}AzO^{10}$, corps qui fond à 200 degrés en dégageant de l'acide carbonique et qui fournit à la distillation la lutidone ou pseudolutidostyrile de Hantzsch.

L'acide citracoumalique dérive de l'acide coumalique à la manière de l'acide isodéhydracétique. Nième et Pechmann admettent les formules atomiques suivantes pour représenter ces trois corps :

$CH : CH.C.CO^{2}H$	$CH : C(CH^{3}).C.CO^{2}H$	$CH.C(CH^{2}.CO^{2}H).C.CO^{2}H$
$CO - O - CH.$	$CO - O - C(CH^{3}).$	$CO —— O —— C.CO^{2}H.$
Acide coumalique.	Acide isodéhydracétique.	Acide citracoumalique.

IV. — Acide diacéto-dicéto-hexaméthylendicarbonique.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{16}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{8}$.

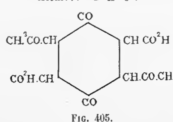


Fig. 405.

Finement pulvérisé et abandonné en vase clos avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide oxydéhydracétique, $C^{16}H^{8}O^{10}$, se décompose peu à peu, surtout si on chauffe vers 50-60 degrés. Il se dépose des cristaux jaunes et il reste un liquide jaune qui abandonne des cristaux ayant pour formule $C^{20}H^{10}O^{14}$. Ce dernier corps, qui fond à 145 degrés, est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et le chloroforme; il peut être sublimé en belles aiguilles, qui peuvent atteindre jusqu'à 3 millimètres de longueur. Chauffé doucement avec de l'acide chlorhydrique, il se fait un acide $C^{24}H^{12}O^{16}$, qui dérive de l'acide oxydéhydracétique par condensation et perte d'acide acétique :

$$2\,C^{16}H^{8}O^{10} + 2\,H^{2}O^{2} = 2\,C^{4}H^{4}O^{4} + C^{24}H^{12}O^{16}.$$

Le *sel ammoniacal* fond à 185 degrés en se boursouflant. Chauffé à 100 degrés avec de l'ammoniaque alcoolique, il donne un composé cristallin, qui fond à 263-264 degrés :

$$2\,C^{24}H^{12}O^{16} + 3\,AzH^{3} = 3\,H^{2}O^{2} + C^{48}H^{27}Az^{3}O^{26}.$$

Avec l'acétate de phénylhydrazine, il n'y a pas formation d'azine.

Avec l'hydroxylamine, il y a oxydation, perte d'une molécule d'hydrogène et formation d'acide diacétyldioxytéréphtalique, $C^{24}H^{10}O^{16}$ (Feist).

V. — Acide cafétannique.

Équiv... $C^{30}H^{18}O^{16}$.
Atom... $C^{15}H^{18}O^{8}$ (?).

Cet acide, encore mal connu, est un glucoside qui existe à l'état de sel dans le café; selon Payen, il s'y trouve sous forme d'un sel double de potasse et de caféine. Rochleder l'a signalé dans le thé de Paraguay (*Ilex paragayensis*).

Hlasiwetz le prépare en précipitant partiellement par l'acétate de plomb un décocté de café, rejetant le précipité et ajoutant au liquide filtré un excès de réactif. Il se fait un second dépôt qu'on lave à l'eau, puis qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré et qu'on amène en consistance sirupeuse. Il cristallise difficilement en mamelons, solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool. Il possède une saveur astringente et rougit fortement le tournesol. Chauffé graduellement, il répand une odeur de café torréfié, puis donne de l'eau, ainsi qu'un produit concret, cristallin, qui n'est autre chose que de l'oxyphénol (Rochleder). Chauffé avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, il engendre du quinon (Stenhouse), tandis qu'avec l'acide azotique, il donne de l'acide cyanhydrique et de l'acide oxalique (R.).

Chauffé avec une solution de potasse, il fournit de l'acide caféique et une substance sucrée qui est un anhydride de la mannitane :

$$C^{30}H^{18}O^{16} + H^{2}O^{2} = C^{18}H^{8}O^{8} + C^{12}H^{12}O^{10}.$$

Mais, si on le fond avec trois fois son poids de potasse caustique, il se dégage de l'hydrogène et on n'obtient que de l'acide protocatéchique, $C^{14}H^{6}O^{8}$ (H.).

La *solution ammoniacale* d'acide cafétannique verdit au contact de l'air avec formation d'*acide viridique*.

La *solution aqueuse* est colorée en vert par les sels ferriques, et les sels ferreux ne donnent pas de précipité, à moins qu'on n'ajoute de l'ammoniaque; elle précipite les sels de quinine et de cinchonine, mais non la gélatine et l'émétique; elle réduit à chaud le nitrate d'argent, avec formation d'un miroir métallique.

Le *sel de potassium*, qui est amorphe, est soluble dans l'eau; le soluté s'oxyde et brunit à l'air.

Les *sels de baryum* et *de chaux*, qui sont jaunes, verdissent au contact de l'air.

Le *sel de plomb*, obtenu avec les acétates de plomb et une solution alcoolique, est blanc et de composition variable.

Le *sel double de potassium et de caféine* se dépose dans l'alcool en cristaux, qui donnent de la caféine à la sublimation (Payen).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{16}$.

CORNELIUS et PECHMANN. — Synthèse de l'orcine au moyen de l'acétone-dicarbonate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLIII, 518.
FEIST. — Nouvelles synthèses au moyen de l'acide oxydéhydracétique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 1120.
HLASIWETZ. — Recherches sur quelques acides tanniques. *Soc. chim.*, IX, 122.
LIEBICH. — Acide cafétannique. *Ann. der Chem. und Pharm* , LXXI, 57.
LÖWY. — Acide dioxychinon-dicarbonique. *Deuts. chem. Gesells.*, XIX, 2386.
NIEME et PECHMANN. — Sur l'acide citracoumalique, produit de la condensation de l'acétone-dicarbonate d'éthyle. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 124.
PAYEN. — Recherches sur le café. *Ann. chim. et phys.* [3], XXVI, 108.
PFAFF. — Recherches sur l'acide cafétannique. *Journ. für Chem. und Phys. von Schweig.*, LXI, 487.
ROCHLEDER. — Acide cafétannique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LIX, 300; LXIII, 193; LXVI, 35; LXXXII, 196. — *Journ. prakt. Chem.*, LXXII, 392.
STENHOUSE. — Recherches sur le café. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXIII, 244.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{16}$.

I

ACIDES $C^{20}H^{6}O^{16}$.

Les acides qui répondent à cette formule sont des acides polybasiques à fonction simple, comme les acides préhnitique, mellophanique, pyromellitique (voy. ces mots).

II

ACIDES $C^{24}H^{10}O^{16}$.

ACIDE DIACÉTYLDIOXYTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^{16}$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^{8}$.

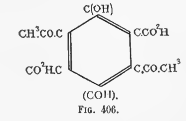


FIG. 406.

En réagissant sur l'acide diacéto-dicéto-hexaméthylène-dicarbonique, $C^{24}H^{12}O^{16}$, l'hydroxylamine l'oxyde et lui enlève une molécule d'hydrogène pour le transformer en acide diacétyldioxytéréphtalique.

Cet acide est en petits cristaux fusibles à 251-252 degrés, avec sublimation partielle.

Le chlorure ferrique le colore en violet foncé (Feist).

III

ACIDES $C^{28}H^{14}O^{16}$.

ACIDE RHODOTANNIQUE

Équiv... $C^{28}H^{14}O^{16}$.
Atom... $C^{14}H^{14}O^{8}$.

Cet acide, encore mal connu, a été signalé par Schwarz dans le *Rhododendron ferrugineum*. On le retire des feuilles en faisant un décocté, qu'on précipite par l'acétate de plomb; on décompose le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré.

C'est une sorte de tannin constitué par une masse jaunâtre, soluble dans l'eau. Son soluté est coloré en vert par le chlorure ferrique; il donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune, soluble dans l'acide acétique; avec le chlorure tannique, un précipité également jaune.

Chauffé avec les acides minéraux étendus, il fournit une substance jaune rougeâtre, insoluble, la *rhodoxanthine*, substance aussi mal définie que son générateur.

IV

ACIDES $C^{50}H^{36}O^{16}$.

I. — Acide bilianique.

Équiv... $C^{50}H^{36}O^{16} + {}^1/_2\,HO$; ou $C^{50}H^{36}O^{18}$; ou $C^{48}H^{34}O^{16}$.
Atom... $C^{25}H^{36}O^{8} + {}^1/_4\,H^2O$; ou $C^{25}H^{36}O^{9}$; ou $C^{24}H^{34}O^{8}$.

Clève a donné ce nom à un acide qu'il avait obtenu en oxydant l'acide cholique, $C^{50}H^{48}O^{10}$, au moyen du mélange chromique et du permanganate de potassium.

Latschinow neutralise en partie par la baryte une solution de l'acide brut dans l'alcool faible, chauffe le précipité barytique avec de l'alcool et de l'iodure d'éthyle, fait cristalliser le dérivé diacétylé et le saponifie par l'eau de baryte.

Mylius dissout l'acide brut dans l'alcool absolu, précipite le soluté par la potasse alcoolique et décompose le précipité par l'acide chlorhydrique étendu. Il admet que c'est un acide tribasique et acétonique, dérivant par oxydation de l'acide déhydrocholique, ayant pour formule atomique :

$$C^{24}H^{34}O^{8} = C^{19}H^{31}(CO)^2(CO^2H)^3.$$

L'acide bilianique se combine du reste, à la manière des acides acétoniques, avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine (M.).

Il se dépose dans l'alcool dilué en petits cristaux adamantins, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, qui l'abandonne tantôt en cristaux brillants, tantôt en petits globules amorphes ou en écailles minces; il est soluble dans l'alcool. D'après Angström, la solution alcoolique de l'acide cristallise avec quatre molécules d'eau, est dextrogyre et a pour valeur :

$$[\alpha]_D = + 47°,4.$$

Il est très soluble dans l'acide acétique, surtout à chaud. Il se sépare par le refroidissement sous la forme d'une masse savonneuse, ou bien en fibres mycéliformes; après quelque temps, la masse amorphe se transforme en cristaux de 5 à 6 millimètres de longueur, appartenant au système rhombique (Topsoë). Il ne possède par la saveur amère de l'acide cholalique et ne donne pas la réaction de Pettenkofer.

Lorsqu'on le calcine, il répand une forte odeur d'ambre; il en est de même de ses sels.

Clève lui donne pour formule $C^{50}H^{36}O^{18}$, et admet, comme Mylius, qu'il est tribasique.

Le *sel de calcium*, $C^{50}H^{33}Ca^3O^{18} + 5Ag$, en atomes :

$$Ca^3(C^{25}H^{33}O^9)^2 + 5H^2O,$$

se prépare en traitant l'acide par un lait de chaux. Il est assez soluble dans l'eau froide; mais, lorsqu'on chauffe la solution, elle laisse déposer des aiguilles flexibles, microscopiques, qui disparaissent par le refroidissement (Clève).

Le *sel de baryum*, $C^{50}H^{34}Ba^2O^{18} + 2H^2O^2$, obtenu avec l'acide et l'eau de baryte, se dépose dans une solution très concentrée en petits prismes transparents, réunis en masses sphéroïdales. Il perd 17,17 pour 100 d'eau à 100 degrés; chauffé à 180 degrés, il perd encore 1,41 pour 100 d'eau (Cl.). Suivant Latschinow, il cristallise en tables hexagonales, peu solubles dans l'eau, encore moins dans l'alcool.

Le *sel barytique*, $C^{50}H^{33}Ba^3O^{18} + 17\,Aq$, cristallise en prismes qui retiennent encore une molécule d'eau à 100 degrés (L.).

Le *sel neutre de plomb*, $C^{50}H^{33}Pb^3O^{18}$, s'obtient sous forme d'un précipité blanc, amorphe, ou en tables écailleuses, microscopiques, lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb dans une solution alcoolique de l'acide libre.

Le *sel acide*, $C^{50}H^{34}Pb^2O^{18}$, se prépare en ajoutant une solution d'acétate de plomb à une solution chaude et saturée de l'acide dans l'ammoniaque très diluée. Il est en tablettes brillantes, hexagonales. Desséché à 100 degrés, il perd encore 2,75 d'eau à 180 degrés (Cl.).

Le *sel neutre d'argent*, $C^{50}H^{33}Ag^3O^{18}$, formé par double décomposition, au moyen du sel de calcium et de l'azotate d'argent, est un précipité blanc, constitué par des écailles microscopiques, peu altérables à la lumière.

Le *sel acide*, $C^{50}H^{34}Ag^{2}O^{18}$, se prépare comme le sel de plomb correspondant. Il est composé d'aiguilles incolores, peu solubles, anhydres, inaltérables à la lumière.

L'éther triméthylique, $3\,C^{2}H^{2}(C^{50}H^{36}O^{18})$, qui résulte de l'action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent, est en tables diamantées ou en colonnettes épaisses, fusibles à 126-127 degrés.

L'éther diéthylique, $2\,C^{4}H^{4}(C^{50}H^{36}O^{18})$, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, qui fondent à 192-193 degrés (L.).

II. — Acide isobilianique.

Équiv... $C^{50}H^{36}O^{16} + H^{2}O^{2}$; ou $C^{48}H^{34}O^{16} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{25}H^{36}O^{8} + H^{2}O$; ou $C^{24}H^{34}O^{8} + H^{2}O$.

Il prend naissance, en même temps que l'acide bilianique, dans l'oxydation de l'acide cholique (Latschinow, Mylius). On dissout le mélange dans l'eau de baryte : l'isobilianate barytique se précipite à l'ébullition.

Il cristallise dans l'alcool dilué en aiguilles, qui fondent à 234-237 degrés en se décomposant. Il ressemble d'ailleurs beaucoup à son isomère.

Le *sel de potassium*, $C^{50}H^{35}KO^{16}$, qui se prépare par saturation partielle, est en lamelles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{50}H^{33}Ba^{3}O^{16} + 3\,H^{2}O^{2}$, est un corps gommeux, moins soluble à chaud qu'à froid, insoluble dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{50}H^{32}Ag^{3}O^{16}$, est un précipité blanc, amorphe.

L'éther triméthylique, $3\,C^{2}H^{2}(C^{50}H^{36}O^{16})$, obtenu avec le sel précédent et l'iodure de méthyle, cristallise dans l'alcool faible en aiguilles, qui fondent à 98 degrés (L.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{16}$.

Feist. — Action des acides concentrés sur l'acide déhydracétique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 1123.
Clève. — Oxydation de l'acide cholalique : acide bilianique. *Soc. chim.*, XXXV, 377, 429.
Latschinow. — Acides isocholanique et isobilianique. *Soc. chim.*, XLVI, 491, 818, 875; XLVII, 169.
Mylius. — Sur les acides cholique et bilianique. *Soc. chim.*, XLIX, 58.
Schwarz (R.). — Acide rhodotannique. *Wien. Acad. Berl.*, IX, 298; *Jahresb. für Chem.*, 685 (1852).

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{16}$.

ACIDE DIPYROGALLOPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^{16} = C^{30}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{6}(O^{4})$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^{8} = [(OH)^{3}C^{6}H^{2}].C(CH^{3}).CO^{2}H$.

Il résulte de l'action du pyrogallol sur l'acide pyruvique :

$$C^{6}H^{4}O^{6} + 2C^{12}H^{6}O^{6} = H^{2}O^{2} + C^{30}H^{14}O^{16}.$$

On ajoute peu à peu 5 grammes de pyrogallol à une solution fortement refroidie de 3 centimètres cubes d'acide pyruvique dans 50 centimètres cubes d'acide sulfurique; lorsque la température est revenue au voisinage de 15 degrés, on verse le tout dans l'eau glacée et on épuise avec de l'éther acétique; on évapore l'éther et on reprend par l'eau, qui abandonne à l'évaporation spontanée une masse résineuse, fusible à 162 degrés (Bottinger).

Ce produit de condensation est insoluble dans le chloroforme, peu soluble dans le sulfure de carbone, encore moins dans l'éther, très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique cristallisable. Chauffé graduellement, il commence déjà à se changer en anhydride vers 100 degrés. Il se dissout dans l'ammoniaque avec une coloration violette, et dans la soude ou le carbonate sodique avec une coloration bleue; sa solution aqueuse précipite en noir par le perchlorure de fer.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{13}BaO^{16}$ (à 100 degrés), est un précipité bleu foncé, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool.

L'*anhydride*, $C^{30}H^{12}O^{14}$, obtenu en chauffant l'acide libre à 100 degrés, est une masse rouge, soluble dans l'eau. Il perd à 155 degrés une molécule d'eau et se transforme en un corps insoluble dans l'eau (B.).

Le *dérivé diacétylé*, $2C^{4}H^{2}O^{2}(C^{30}H^{14}O^{16})$, se forme, en même temps que le suivant, lorsqu'on fait bouillir l'acide avec l'anhydride acétique; on l'isole au moyen de l'éther.

Poudre grise, fondant vers 110 degrés, soluble dans l'éther au moment de sa formation, très soluble dans l'alcool et dans la lessive de soude.

Le *dérivé tétracétylé*, $4C^{4}H^{2}O^{2}(C^{30}H^{14}O^{16})$, est jaune brun, insoluble dans l'éther, décomposable vers 200 degrés (B.).

Acide tribromodipyrogallopropionique.

Équiv... $C^{30}H^{11}Br^{3}O^{16}$.
Atom... $C^{15}H^{11}Br^{3}O^{8}$.

Il se forme, en même temps que le dérivé pentabromé, lorsqu'on additionne de brome une solution acétique d'acide dipyrogallopropionique; on agite le mélange avec de l'éther pour séparer les deux acides.

Poudre grise, insoluble dans l'éther, se carbonisant à chaud, sans entrer en fusion (B.).

Acide pentabromodipyrogallopropionique.

Équiv... $C^{30}H^{9}Br^{5}O^{16}$.
Atom... $C^{15}H^{9}Br^{5}O^{8}$.

Poudre grise, très soluble dans l'éther, perdant déjà de l'acide bromhydrique au-dessous de 100 degrés (B.).

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{16}$.

ACIDES $C^{28}H^{10}O^{16}$.

I. — Acide hydrorufigallique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{16}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{8}$.

Syn. — *Acide tétrahydro-ellagique.*

De l'acide gallique, en solution concentrée et froide, additionné de son poids de permanganate et d'une quantité correspondante d'acide sulfurique, donne un liquide jaune rouge, d'où l'éther extrait un corps jaune, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'alcool; la solution alcoolique, par une affusion d'eau, fournit un précipité jaune, floconneux, confusément cristallin.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques, jaunes, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther; sa solution dans la potasse diluée, qui est verte, devient bleue à l'air, puis passe au jaune avec le temps. Il se carbonise au-dessus de 180 degrés; chauffé au rouge avec de la limaille de zinc, il donne du fluorène (Oser et Bocker).

Lorsqu'on le fond avec 5 parties de potasse, il se transforme en un corps isomère qui cristallise dans l'eau en aiguilles microscopiques, verdâtres, subli-

mables vers 200-220 degrés, et se décomposant complètement au-dessus de 230 degrés. Ce nouveau corps est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'éther et surtout dans l'alcool. Sa solution aqueuse est colorée en rouge brun par le chlorure ferrique et en olive par le sulfate de fer. Il se dissout dans un excès de soude avec une coloration vert olive, laquelle passe au rouge carmin par une agitation à l'air; les carbonates alcalins et alcalino-terreux donnent une coloration rouge. Ces caractères ont été préconisés dans l'alcalimétrie et pour déceler la présence de l'acide carbonique dans les eaux potables. Oser et Kalmann ont fait des essais très précis, même en présence de différents corps étrangers, pourvu toutefois qu'il n'y ait pas de fer dans les solutions.

II. — Acide déhydrodiprotocatéchique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{16} = C^{28}H^{2}(\underline{H^{2}O^{2}})^{4}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{8} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}(CO^{2}H).C^{6}H^{2}(CO^{2}H^{2}(OH^{2})$.

$$[CO^{2}H : OH : OH = 1.3.4].$$

On sait qu'une solution aqueuse de vanilline est colorée en bleu violacé par le chlorure ferrique : en chauffant un tel mélange, il se dépose immédiatement de belles aiguilles incolores, fusibles à 303-304 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et les alcalis. Ce composé, qui constitue la déhydrodivanilline, est-il fondu avec dix fois son poids de potasse, se convertit en acide déhydrodiprotocatéchique. Pour isoler ce dernier, on reprend par l'eau le produit de la fusion, et le soluté, additionné d'acide chlorhydrique, laisse déposer des flocons amorphes, d'un jaune brun, fusibles au-dessus de 300 degrés.

Cet acide est insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Comme l'acide protocatéchique, il donne avec le chlorure ferrique une coloration verte, que l'ammoniaque diluée fait virer au bleu, puis au violet rougeâtre. En solution ammoniacale neutre, il précipite en brun rouge par le sulfate de cuivre, en brun par le nitrate d'argent, en blanc par l'acétate de plomb et le sulfate de zinc.

Les *sels alcalins* et *alcalino-terreux* sont solubles dans l'eau (Tiemann).

III. — Acide dirésorcine-dicarbonique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{16}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{8} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}(CO^{2}H).C^{6}H^{2}(CO^{2}H)(OH)^{2}$.

Obtenu par Albrecht et Will en chauffant pendant treize heures, vers 130 degrés, 1 partie de dirésorcine avec 4 parties de carbonate de potasse et 4 parties d'eau.

Il est pulvérulent, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, davantage dans l'éther; il se décompose, sans fondre, au-dessus de 300 degrés.

Le *sel de potassium*, $C^{28}H^8K^2O^{16}$, se dépose en fines aiguilles, incolores, lorsqu'on traite la solution de l'acide dans la potasse par un courant de gaz carbonique.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^8Ba^2O^{16} + 6H^2O^2$, est en aiguilles brillantes, solubles dans l'eau. Il perd cinq molécules d'eau à 100 degrés et le reste à 150 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^8Ag^2O^{16}$, est un précipité blanc, floconneux (A. et W.).

La formation facile de cet acide et son insolubilité dans l'eau offrent un moyen facile de purifier la phloroglucine provenant de la résorcine, l'acide carboné de la phloroglucine se dédoublant à chaud lorsqu'on évapore sa solution aqueuse.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{16}$.

ALBRECHT et WILL. — Sur les dérivés du pyrogallol et de la dirésorcine. *Soc. chim.*, XLIV, 224.
FLŒGL et OSER. — Produits de condensation de l'acide gallique. *Soc. chim.*, XXVI, 392.
KALMANN et OSER. — Nouveau dérivé de l'acide gallique et son emploi. *Soc. chim.*, XXXVII, 93.
TIEMANN. — Sur une réaction caractéristique de la vanilline et sur l'acide déhydrodiprotocatéchique. *Soc. chim.*, XLVI, 611.

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{16}$.

I. — ACIDE LACCAÏQUE.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{16}$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^8$.

Cet acide, qui constitue la matière colorante du Lac-dye, s'obtient en faisant bouillir ce dernier finement pulvérisé avec de l'acide chlorhydrique étendu de trois fois son poids d'eau; on filtre et on lave le résidu, qu'on épuise par trente à quarante fois son poids d'eau bouillante et on précipite à chaud par l'acétate neutre de plomb. Le précipité plombique est lavé à l'eau chaude, décomposé par l'hydrogène sulfuré, épuisé par l'eau bouillante, additionnée d'acide chlorhydrique. On évapore à siccité et on épuise le résidu par l'alcool bouillant; une partie de la matière colorante reste à l'état insoluble, retenant du fer, du plomb et de la chaux; la liqueur alcoolique est additionnée de trente à quarante fois son volume d'éther, jusqu'à cessation du précipité; on le filtre, on chasse l'éther et on l'abandonne à l'évaporation spontanée: la cristallisation doit s'opérer très lentement, sous peine d'avoir un sirop incristallisable, les premiers cristaux retenant d'ailleurs des matières minérales (Schmidt).

L'acide laccaïque est en lames rhombiques, microscopiques, d'un jaune rougeâtre, se décomposant vers 180 degrés, sans entrer en fusion. Il est peu soluble dans l'eau, à peine dans l'éther, insoluble dans la ligroïne et la benzine; il se dissout bien dans l'alcool, l'esprit de bois et l'alcool amylique qui l'enlève à ses dissolutions aqueuses; l'éther ne précipite pas les solutions alcooliques, caractère qui appartient aussi à la matière colorante de la cochenille.

Il est doué d'une saveur acide et astringente; il rougit nettement le papier de tournesol.

Les alcalis, l'ammoniaque et leurs carbonates le colorent en rouge fuchsine. Une affusion d'alcool détermine la formation d'un précipité floconneux, violet, tandis que le liquide rouge violet se décolore à l'air, sans doute par oxydation; avec l'eau de baryte, on obtient une laque violette.

Les acides minéraux font virer la couleur au jaune. Avec l'acide chlorhydrique sous pression, vers 180 degrés, il y a formation d'éther chlorhydrique et d'un corps qui cristallise en petites aiguilles d'un rouge brique, solubles dans les alcalis en bleu foncé, corps qui prend sans doute naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{32}H^{12}O^{16} + 2HCl = H^2O^2 + 2C^2O^4 + 2C^4H^5Cl + C^{52}H^{14}O^{22}.$$

L'anhydride acétique engendre un dérivé acétylé qui n'a pas été obtenu à l'état cristallin.

Fondu avec quatre à cinq fois son poids de potasse caustique, jusqu'à ce que la masse ne donne plus qu'un soluté jaune brun, on obtient un produit qui renferme des corps volatils, notamment un phénol et un acide oxycarbonique, fusible à 142-143 degrés, et des corps non volatils, parmi lesquels paraît se trouver l'acide p-oxymétatoluique, fusible à 169 degrés.

Les chlorures de baryum et de calcium donnent dans les solutés des précipités rouge brique, et la précipitation est complète en présence de l'ammoniaque ou de l'acétate sodique.

Le sulfate de magnésie ne fournit une laque pourpre qu'en présence de l'ammoniaque. Avec l'alun, la couleur vire au rouge vineux et l'addition d'ammoniaque laisse déposer une laque carminée. Le sulfate de fer fournit un précipité noir, tandis que le perchlorure de fer n'engendre qu'une coloration noire.

Le protochlorure d'étain, en présence de l'acide chlorhydrique, détermine la formation d'un abondant dépôt rouge brun; avec le perchlorure, le précipité est volumineux, d'un rouge vif, même dans une liqueur très acide; il est soluble dans un excès de réactif et l'hydrogène sulfuré le décompose lentement.

L'acide sulfureux et les bisulfites sont sans action. Il est rapidement détruit par le chlore, le brome, l'eau oxygénée. La poudre de zinc décolore sa solution alcoolique; mais à l'air, le liquide reprend sa couleur primitive.

Il teint la laine comme l'acide carminique, à cela près que la nuance résiste mieux au savonnage. Tandis que l'acide nitrique transforme l'acide carminique en acides oxalique et nitrococcusique, le même réactif ne fournit que de l'acide picrique avec l'acide laccaïque. D'après Liebermann et van Dorp, chauffé avec

de l'acide sulfurique concentré, l'acide carminique engendre de la ruficoccine, corps qui se dissout dans l'éther avec une fluorescence d'un vert mousse; dans le même cas, l'acide laccaïque fournit seulement une dissolution d'un rouge cerise, que la chaleur fait virer au violet; une affusion d'eau détermine un précipité rouge brun, qui ne communique aucune fluorescence à l'éther.

Les sels de l'acide laccaïque sont mal définis.

Une solution alcoolique laisse précipiter, par la potasse alcoolique, des flocons rouge brun, solubles en rouge dans l'eau pure; à la dessiccation, le sel prend l'aspect métallique du bleu d'aniline. Il a pour formule $C^{32}H^{9}K^{3}O^{16}$.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{10}Ba^{2}O^{16}$, se prépare avec une solution aqueuse ammoniacale et du chlorure de baryum exempt de carbonate. Il est rouge vineux, fort peu soluble dans l'eau.

II. — Acide cétrarique.

Équiv... $C^{36}H^{16}O^{16}$.
Atom... $C^{18}H^{16}O^{8}$.

Syn. — *Cétrarin.* — *Cétrarine.*

Il se trouve dans le lichen d'Islande, dont il constitue le principe amer, à côté de l'acide lichenstéarique. On traite le lichen à froid par le carbonate de potasse, on précipite le soluté par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Il est en cristaux capillaires, brillants, d'une amertume intense. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther; ses solutions alcalines brunissent rapidement à l'air; l'acide sec absorbe le gaz ammoniac.

Le *sel de plomb*, $C^{36}H^{14}Pb^{2}O^{16}$, est un précipité floconneux, jaune, insoluble dans l'eau (Knop, Schnedermann).

III. — Acide atranorique.

Équiv... $C^{38}H^{18}O^{16}$.
Atom .. $C^{19}H^{18}O^{8}$.

Il a été trouvé par Paterno et Oglialoro dans le *Lecanora acra,* où on le rencontre en même temps que l'acide β-usnique. Il existe dans le *Cladonia rangiformis,* en compagnie de l'acide rangiformique (P.), et dans le *Stereocaulon vesuvianum* avec l'acide succinique (Coppola).

On pulvérise ces lichens, on les épuise par l'éther et on reprend le résidu de l'évaporation par le chloroforme, qui s'empare de l'acide usnique. La partie insoluble à froid dans le chloroforme, mais soluble à chaud, se dépose par le refroidissement en petits prismes incolores, solubles dans la benzine et dans l'alcool bouillant, fusibles à 190 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau froide

et dans l'éther, très soluble dans les alcalis. Il est sans action sur le tournesol, donne avec les alcalis des sels jaunes, solubles, dont les solutés s'altèrent à chaud en se colorant en brun ; avec l'anilline, on obtient à chaud un corps cristallin, fusible à 156 degrés.

Chauffé à 150 degrés avec de l'alcool, l'acide atranorique se convertit en un corps cristallin, soluble dans l'alcool bouillant, fusible à 115 degrés ; chauffé avec de l'eau, à la même température, il se scinde en gaz carbonique, acides atranorinique et atrarique :

$$C^{38}H^{18}O^{16} + 4H^2O^2 = C^{18}H^{10}O^8 + C^{20}H^{16}O^{16}.$$

Le premier cristallise dans l'eau en aiguilles brillantes, fusibles à 100-101 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans la potasse avec une coloration jaune. Le second, qui est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallise en lamelles qui fondent à 140-141 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{16}$.

COPPOLA. — Acide atranorique. *Gazz. chim. ital.*, XII, 19.
KNOP et SCHNEDERMANN. — Principe amer du lichen d'Islande. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LV, 144.
OGLIALORO et PATERNO. — Principes du *Lecanora atra*. *Soc. chim.*, XXIX, 470.
PATERNO. — Sur l'acide atranorique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXXIX, 188.
SCHMIDT. — Sur la matière colorante du Lac-dye : acide laccaïque. *Soc. chim.*, XLVIII, 584.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{16}$.

I. — ACIDE ELLAGIQUE.

Équiv... $C^{28}H^6O^{16} + 2H^2O^2$.

Atom... $C^{14}H^6O^8 + 2H^2O = CO < \begin{matrix} C^6H(OH)^3 \\ C^6(OH)^2 \\ O.CO \end{matrix} + 2H^2O$.

SYN. — *Acide bézoardique.*

D'après Chevreul, l'acide ellagique prend naissance, en même temps que l'acide gallique, lorsqu'on abandonne au contact de l'air une infusion de noix de galle ; il se dépose alors, sous forme d'une poudre grise ou d'un blanc fauve, un mélange dont on extrait l'acide gallique par l'eau bouillante, tandis que le résidu, repris par la potasse et précipité par un acide, constitue l'acide ella-

gique [*Galle* (Noix de), dont les lettres ont été renversées]. Selon Guibourt, il se rencontre en petite quantité dans les résidus de noix de galle épuisée par l'éther. Wöhler et Merklein ont reconnu qu'il constitue certaines concrétions animales, les *bézoards orientaux*. Ces concrétions sont d'un vert olive, parfois brunâtres ou marbrées; elles sont ovoïdes ou réniformes, lisses, cassantes, d'une texture conchoïde, disposées en couches concentriques antour d'un noyau central. Leur odeur, faible et agréable, rappelle celle de l'ambre gris; elle est surtout sensible à chaud. Elles se distinguent des bézoards d'acide lithofellique en ce qu'au lieu de fondre par la chaleur, elles se charbonnent, en se recouvrant de cristaux jaunes.

Pour extraire l'acide à l'état de pureté, on traite à froid les bézoards pulvérisés et privés de leur noyau par une lessive moyennement concentrée de potasse, jusqu'à dissolution complète, en évitant toutefois un trop grand excès d'alcali et surtout l'action de la chaleur. Il est essentiel que le flacon soit à peu près plein pour éviter l'action de l'air, car l'oxygène est avidement absorbé. Dès que la solution est éclaircie, on la décante avec un siphon et on y fait passer un courant de gaz carbonique : la plus grande partie de la matière se dépose à l'état d'ellagate de potasse, sous forme d'un précipité presque blanc; on le jette sur un filtre, on le lave à l'eau froide et on l'exprime dans du papier buvard. Ce liquide filtré renferme encore de l'ellagate, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique. Après avoir purifié le sel potassique par deux ou trois cristallisations dans l'eau bouillante, on le dissout dans l'eau bouillante et on le décompose par l'acide chlorhydrique concentré.

L'acide ellagique a été rencontré dans le castoreum (Wöhler), le dividivi (Löwe), les myrobolans, les écorces de chêne (Etti) et de pin (Strohmer). Le tannin de grenadier se dédouble à l'ébullition, sous l'influence des acides dilués, en sucre et acide ellagique (Rembold).

A l'état de pureté, l'acide ellagique est une poudre légère, jaunâtre, formée de petits prismes microscopiques et transparents; sa densité à 18 degrés est de 1,667; il est très peu soluble dans l'eau, même à chaud, davantage dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Il se déshydrate vers 120 degrés et reprend à l'air humide ses deux molécules d'eau. L'acide iodhydrique ne l'attaque pas, même à 200 degrés; dans ces conditions, il est anhydre et sous forme de beaux cristaux (Barth et Goldschmiedt). Chauffé graduellement, il se décompose sans entrer en fusion : la masse charbonnée se recouvre d'aiguilles jaunes, caractéristiques; en opérant dans un courant de gaz carbonique, les cristaux sont plus abondants, mais la majeure partie du produit se décompose.

La potasse caustique le dissout immédiatement avec une couleur safranée et la solution est précipitée par les acides minéraux; abandonnée au contact de l'air, elle brunit peu à peu et renferme du glaucomélanate de potassium (M. et W.). Les eaux de chaux et de baryte donnent des précipités jaunes, devenant verts au contact de l'air; avec l'acide nitrique nitreux, il se fait une solution rouge sang, dès qu'on ajoute un peu d'eau (Griessmayer).

L'acide sulfurique concentré le dissout complètement à chaud, avec une coloration jaune; à l'air humide, l'acide se précipite peu à peu sous forme de prismes ternes, allongés, à peine colorés.

Le perchlorure de fer le colore en vert, puis en bleu noir; chauffé avec une solution alcoolique de ce sel, il se convertit en une masse caillebottée d'un beau bleu foncé, analogue à du bleu de Prusse; après dessiccation, le produit est noir, insoluble dans l'eau.

Bouilli avec une lessive concentrée de potasse, il se convertit en hexaoxydiphénylacétone, $C^{26}H^{8}O^{14}$. Avec la potasse fondante, il se fait du β-hexaoxydiphényle, $C^{24}H^{10}O^{12}$, tandis que la soude donne le même corps accompagné de son isomère γ (B. et G.). Chauffé au rouge avec de la limaille de zinc, il engendre du fluorène, $C^{28}H^{10}$ (Rembold).

Le *sel de potassium*, $C^{28}H^{4}K^{2}O^{16}$ (à 150 degrés), s'obtient en dissolvant l'acide libre dans une lessive de potasse et faisant passer dans la liqueur un courant de gaz carbonique. Il cristallise avec de l'eau, qu'il perd à 150 degrés. Il est sous forme d'une masse légère, feuilletée, qui se présente au microscope sous forme de prismes transparents, souvent flabelliformes.

Le *sel potassique*, $C^{28}H^{5}K^{3}O^{18} = C^{28}H^{4}K^{2}O^{16} + KHO^{2}$, s'obtient en faisant digérer le sel précédent avec une solution alcoolique de potasse. Il est constitué par des prismes microscopiques, jaune citron, très solubles dans l'eau et fort altérables. Il se colore promptement au contact de l'air, en se carbonatant.

Le *sel de sodium*, $C^{28}H^{4}Na^{2}O^{16} + H^{2}O^{2}$, se prépare comme le sel de potassium.

Poudre cristalline, jaune clair, peu soluble dans l'eau, perdant à 100 degrés son eau de cristallisation.

Lorsqu'on dissout à l'ébullition l'acide ellagique dans une lessive de soude, la solution, refroidie à l'abri de l'air, laisse déposer des mamelons radiés de couleur citrine, très solubles dans l'eau bouillante, qui les abandonne de nouveau par le refroidissement. Toutefois, une partie du sel s'altère et on peut obtenir un sel coloré semblable au glaucomélanate de potassium.

Le *sel tribasique*, $C^{28}H^{5}Na^{3}O^{16}$, se forme lorsqu'on chauffe l'éther gallique avec de la soude (Ernst et Zwenger).

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{5}Ba^{3}O^{16}$ (à 140 degrés), obtenu avec de l'acide libre et l'eau de baryte, est jaune citron, insoluble dans l'eau, même à chaud. Il verdit au contact de l'air, en s'altérant.

Les *sels de calcium* et *de magnésium* sont également jaunes et incolores.

Le *sel de plomb*, $C^{28}H^{4}Pb^{2}O^{16} + H^{2}O^{2}$, s'obtient sous forme d'un précipité jaune, amorphe, lorsqu'on verse une solution alcoolique d'acide libre dans une solution alcoolique d'acétate de plomb; il devient vert olive par la dessiccation.

Le *dérivé tétracétylé*, $4C^{4}H^{2}O^{2}(C^{28}H^{6}O^{16})$, résulte de l'action de l'anhydride acétique sur l'acide ellagique.

Poudre cristalline jaune, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, non colorable par le perchlorure de fer (Schiff).

Une ébullition longtemps prolongée, en présence de l'acétate sodique, fournit un dérivé pentacétylé (Barth et Goldschmiedt).

D'après Jahoda et Goldschmiedt, la détermination du nombre des oxydryles de l'acide ellagique ne peut être déterminé avec certitude à l'aide des dérivés

acétylés ; à la saponification de ces derniers, une partie de l'acide ellagique se détruit avec formation d'acides qui s'ajoutent à l'acide acétique, de telle sorte qu'on trouve toujours des quantités d'acide acétique supérieures à quatre molécules.

Le chlorure de benzoyle transforme à 100 degrés l'acide ellagique en un *dérivé tétrabenzoylé*, poudre cristalline jaunâtre qui n'est plus attaquée par le réactif, même à 295-300 degrés. D'après les auteurs précités, l'acide ellagique est monobasique, acétonique et tétraphénolique. Ils lui donnent pour formule atomique :

$$C^{14}H^6O^6 = CO\left\langle \begin{array}{l} C^6H(OH^2) \\ >O \\ C^6(OH)^2CO^2H, \end{array}\right.$$

dans laquelle le groupement acétonique et le carboxyle occupent les positions suivantes :

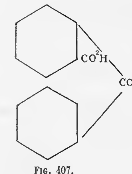


Fig. 407.

II. — Acide narcéonique.

Équiv... $C^{42}H^{20}O^{16}$.
Atom... $C^{21}H^{20}O^8$.

Obtenu par Freund et Frankfurter en traitant par la potasse l'iodométhylate de narcéine, corps qui se dédouble en triméthylamine et acide narcéonique :

$$C^{46}H^{27}AzO^{16}.C^2H^3I + KHO^2 = KI + 2H^2O^2 + C^6H^9Az + C^{42}H^{20}O^{16}.$$

L'acide narcéonique cristallise dans l'alcool en prismes tronqués, et dans un mélange chaud d'alcool et de chloroforme en cristaux brillants, fusibles à 208-209 degrés. Il est insoluble dans l'eau (F. et Fr.).

BIBLIOGRAPHIE

des acides $C^{2n}H^{2n-22}O^{16}$.

Barth et Goldschmiedt. — Réduction de l'acide ellagique par la poudre de zinc. *Soc. chim.*, XXXII, 331.
— Sur l'acide ellagique. *Ibid.*, XXXIV, 164.

BRACONNOT. — Acide ellagique. *Ann. chim. et phys.*, IX, 187.
CHEVREUL. — Sur l'acide ellagique. *Ann. chim. et phys.*, IX, 329 (1815).
ERNST et ZWENGER. — Action de l'hydrogène naissant sur l'acide ellagique. *Soc. chim.*, XVI, 140.
FREUND ET FRANKFURTER. — Recherches sur la narcéine : acide narcéonique. *Soc. chim.*, XI-XII, 288, 3e série.
JAHODA et GOLDSCHMIEDT. — Recherches sur la formule de l'acide ellagique. *Soc. chim.* [3], VII-VIII, 1008.
GÖBEL. — Acide ellagique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXIII, 280.
GUIBOURT. — Sur la noix de galle. *Rev. scient.*, XIII, 32.
LÖWE. — Transformation de l'acide gallique en acide ellagique. *Soc. chim.*, X, 489.
MERKLIN et WÖHLER. — Acide bézoardique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LV, 334.
PELOUZE. — Acide ellagique. *Ann. chim. et phys*, LIV, 357.
REMBOLD. — Dérivés de l'acide gallique. *Soc. chim.*, XV, 121 ; XXXVI, 302.
SCHIFF (H.). — Sur la constitution de l'acide ellagique. *Soc. chim.*, XXXIV, 168.
STROHMER. — Présence de l'acide ellagique dans l'écorce de pin. *Soc. chim.*, XXXVII, 275.

VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{16}$.

I. — ACIDE PHLOROGLUCINPHTALÉIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{16}$.

Atom... $C^{20}H^{14}O^{8} = O\!<\!\begin{matrix}C^6H^2(OH)^2\\ C^6H^2(OH)^2\end{matrix}\!>\!C(OH).C^6H^4.CO^2H$.

On ne connaît que son anhydride, la phloroglucine-phtaléine.

Phloroglucine-phtaléine.

Équiv... $C^{40}H^{12}O^{14}$.

Atom... $C^{20}H^{12}O^{7} = O\!<\!\begin{matrix}C^6H^2(OH)^2\\ C^6H^2(OH)^2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\\ O\end{matrix}\!>\!CO$.

Pour préparer ce dérivé, signalé en 1871 par Baeyer, Link chauffe à 170 degrés, pendant sept à huit heures, poids égaux de phloroglucine et d'anhydride phtalique :

$$2\,C^{12}H^6O^6 + C^{16}H^4O^6 = 2\,H^2O^2 + C^{40}H^{12}O^{14}.$$

On reprend par la soude le produit de la réaction, et on précipite le soluté par l'acide sulfurique. En épuisant par l'eau bouillante les flocons bruns ainsi obtenus, on dissout seulement la phtaléine, le résidu insoluble étant une matière résinoïde, incristallisable, constituant la majeure partie du produit. On évapore, on fait bouillir le résidu avec de la benzine et on le fait cristalliser dans l'eau.

La phloroglucine-phtaléine cristallise en petites aiguilles orangées, solubles

dans l'eau avec une coloration jaune, dans les alcalis avec une couleur orange, sans fluorescence. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial, insoluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Elle se colore à l'air, surtout à chaud, en rouge orangé, et se décompose vers 240 degrés, sans entrer en fusion.

Traitée par la poudre de zinc, en solution alcaline, elle cède à l'éther de la phloroglucine-phtaline (voy. ce mot).

II. — Acide hydrogalléique.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{16}$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^{8}$.

On ne connaît que l'anhydride, l'hydrogalléine, qui prend naissance lorsqu'on traite à froid la galléine, $C^{40}H^{10}O^{14}$, par la limaille de zinc et la potasse (Buchka). En chauffant la galléine avec de l'anhydride acétique, on obtient un dérivé tétracétylé d'hydrogalléine,

$$4C^4H^2O^2(C^{40}H^{12}O^{14}),$$

corps qui cristallise dans le chloroforme en petites lamelles rhomboédriques, fusibles à 247-248 degrés, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique glacial (B.).

Hydrogalléine.

Équvi... $C^{40}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^{20}H^{12}O^{7} = O[C^6H^2(OH)^2]^2C{<}\begin{smallmatrix}C^6H^4\\O\end{smallmatrix}{>}CO$.

En solution alcaline, la galléine est décolorée par la poudre de zinc, mais la solution s'oxyde facilement à l'air. La solution, décolorée à froid, puis neutralisée par l'acide sulfurique, cède à l'éther l'hydrogalléine. A l'évaporation, il reste une huile rougeâtre, qui se prend bientôt en masse cristalline. Elle est soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'acétone; elle est peu soluble dans l'eau, insoluble dans la benzine et le chloroforme; les alcalis la dissolvent lentement en bleu; elle est très stable en solution acide.

BIBLIOGRAPHIE

des acides $C^{2n}H^{2n-28}O^{16}$.

Buchka. — Hydrogalléine. *Soc. chim.*, XXXVII, 426.
Link. — Phtaléines et phtalines de la phloroglucine et de la résorcine. *Soc. chim.*, XXXVI, 176.

IX

ACIDES $C^{2n}H^{2n-28}O^{16}$.

ACIDE PYROGALLINPHTALÉIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{12}O^{16}$.
Atom... $C^{20}H^{12}O^{8}$.

L'anhydride $C^{40}H^{10}O^{14}$ a été obtenu par Baeyer en chauffant le pyrogallol avec l'anhydride phtalique :

$$2\,C^{12}H^{6}O^{6} + C^{16}H^{4}O^{6} = 3\,H^{2}O^{2} + C^{40}H^{10}O^{14}.$$

En faisant dissoudre ce corps dans une solution concentrée de pyrogallol et en ajoutant de l'eau, on précipite l'acide libre, qui se transforme en anhydride vers 180 degrés.

Galléine.

Équiv... $C^{40}H^{10}O^{14}$.
Atom... $C^{20}H^{10}O^{7} = O^{2} \left\langle \begin{matrix} C^{6}H^{2}(OH) \\ C^{6}H^{2}(OH) \end{matrix} \right\rangle O \rangle C \left\langle \begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ O.\overset{|}{C}O. \end{matrix} \right.$

La galléine, la galline et la céruléine ont été découvertes en 1871 par Baeyer, qui avait attribué d'abord à la première la formule $C^{40}H^{12}O^{14}$, qui correspond à la phtaléine du pyrogallol; mais elle ne renferme que dix équivalents d'hydrogène et peut fixer une molécule d'hydrogène sans que le caractère anhydridique soit détruit; toutefois, elle fournit un dérivé tétracétylé, car elle joue également le rôle d'un quinon. Le premier dérivé hydrogéné est l'hydrogalléine, et le second, à réaction acide, est la galline, $C^{40}H^{14}O^{14}$.

D'autre part, la galléine est transformée par l'acide sulfurique en *céruline*, laquelle, par oxydation, fournit la *céruléine*, corps obtenu d'abord par Baeyer en faisant réagir l'acide sulfurique sur la galléine.

Pour préparer la galléine, Buchka chauffe pendant quelques heures, vers 190-200 degrés, une partie d'anhydride phtalique avec 2 parties de pyrogallol, jusqu'à ce que le mélange d'abord fluide devienne épais et opaque; on reprend la masse fondue par l'alcool, on filtre et on précipite par l'eau; on répète deux ou trois fois cette opération et on passe par le dérivé acétylé, qu'on saponifie par la potasse alcoolique.

La galléine est une poudre brun rouge, formée de petits cristaux à reflets métalliques verdâtres; elle est à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude et dans l'éther, très soluble dans l'alcool, qu'elle colore en rouge foncé; elle cristallise dans ce véhicule avec de l'alcool de cristallisation.

Elle donne avec l'éther un soluté incolore. Elle est insoluble dans la benzine et le chloroforme, fort peu dans l'acétone et l'acide acétique. Chauffée graduellement, elle se détruit sans entrer en fusion.

Elle se dissout à froid dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge foncé. L'acide nitrique la décompose à froid sans fournir de dérivé nitré; à chaud, il y a formation d'acide phtalique.

Elle se dissout dans les alcalis avec une belle couleur rouge, et la solution, sans excès d'alcali, abandonne à l'évaporation des cristaux à éclat métallique; en présence d'un excès d'alcali, la couleur vire au bleu, coloration qui s'altère peu à peu à l'air. L'ammoniaque la dissout avec une couleur violette en formant une combinaison ammoniacale assez stable. Avec l'alun, on obtient une laque d'un rouge violet (B.). Avec la limaille de zinc et la potasse, on obtient successivement de l'hydrogalléine et de la galline.

La *tétrachlorogalléine*, $C^{40}H^{6}Cl^{4}O^{14} + 2H^{2}O^{2}$, a été obtenue par Graebe en chauffant à 190-200 degrés le pyrogallol avec l'anhydride tétrachlorophtalique.

Poudre violette, donnant un dérivé tétracétylé avec l'anhydride acétique.

La *dibromogalléine*, $C^{40}H^{8}Br^{2}O^{14}$, s'obtient en ajoutant du brome, en solution acétique, dans 1 partie de galléine dissoute dans 20 parties d'acide acétique.

Elle est en cristaux brillants, d'un vert doré, peu solubles dans la benzine et le chloroforme, solubles dans l'alcool et l'acétone; les alcalis la dissolven avec une belle couleur bleue, l'ammoniaque en violet foncé.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-28}O^{16}$.

BAEYER. — Sur la galléine et ses dérivés. *Deuts. chem. Gesells.*, IV, 457, 663. — *Soc. chim.*, 184, 380.

BUCHKA. — Galléine et céruléine. *Soc. chim.*, XXVII, 426.

ACIDES A DIX-HUIT ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

CHAPITRE PREMIER

(SÉRIE GRASSE)

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{18}$.

I

ACIDES GLUCOCTONIQUES.

Équiv... $C^{16}H^{16}O^{18}$.
Atom... $C^{8}H^{16}O^{9}$.

En faisant réagir l'acide cyanhydrique sur l'α-glucoheptose, E. Fischer a obtenu deux acides isomériques α et β, le premier étant toujours prépondérant.

I. — Acide α-glucoctonique.

Équiv... $C^{16}H^{16}O^{18}$.
Atom... $C^{8}H^{16}O^{8}$.

```
        H   H  OH  H   H
CH²OH. C.  C.  C.  C.  C.CHOH.CO²H (?).
       OH  OH  H   OH  OH
```

50 grammes de glucoheptose sont mis dans un flacon bien bouché avec 350 grammes d'eau chaude, on ajoute 14 centimètres cubes d'acide cyanhydrique anhydre lorsque la température est de 25 degrés environ, puis on abandonne le mélange à lui-même pendant quatre jours à cette température. Le liquide se colore en jaune et ensuite en rouge brun ; on l'additionne de 50 grammes d'hydrate de baryte cristallisé en solution chaude et on fait bouillir

le tout pendant plusieurs heures; on remplace l'eau qui s'évapore, jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale. Il se sépare un sel de baryte basique, on ajoute 1500 grammes d'eau sans filtrer, on porte à l'ébullition et on fait passer un courant d'acide carbonique jusqu'à réaction neutre, ce qui provoque le départ de l'acide cyanhydrique inaltéré. On filtre la solution à chaud et on évapore à cristallisation : la plus grande partie du sel barytique α se dépose par le refroidissement sous forme d'une bouillie cristalline; au bout de quelques heures, on filtre à la trompe, après un lavage à l'eau froide, à l'alcool et à l'éther. L'eau mère, par concentration, fournit encore un peu de cristaux, le sel de baryum β, qui ne se forme qu'en faible quantité, restant dans les eaux mères.

En évaporant sa solution, l'acide α-glucoctonique se transforme complètement en lactone incristallisable. A cet effet, on dissout dans l'eau chaude le sel de baryum, on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique et on évapore la solution filtrée. On obtient ainsi un liquide sirupeux, incolore, mélange d'acide et de lactone, lequel ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. On continue à chauffer et en agitant, de manière à réduire le tout en petits morceaux, jusqu'à réaction neutre. Le lactone, ainsi obtenu, est sensiblement pur et le rendement est presque théorique, à partir du sel de baryum. On l'obtient tout à fait pur en le faisant cristalliser dans l'esprit de bois.

Le lactone glucoctonique α, $C^{16}H^{14}O^{16}$, fond vers 145-147 degrés (non corr.); il est peu soluble dans l'alcool absolu, très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool méthylique. Une solution aqueuse renfermant 10,405 pour 100 de lactone, ayant pour densité 1,0417, donne, à 20 degrés, dans un tube de 20 centimètres, une déviation de 9°,94 :

$$[\alpha]_D = +45°,9.$$

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{15}BaO^{18}$, déjà mentionné plus haut, se prépare à partir du lactone, en faisant bouillir une solution aqueuse de ce dernier avec du carbonate de baryum. Il cristallise de sa solution chaude en fines aiguilles incolores, anhydres, très peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{15}CaO^{18}$, se prépare comme le précédent. A l'évaporation de sa solution, il reste sous forme d'un sirop qui ne se prend en masse cristalline qu'après un repos prolongé ; mais, si on ajoute quelques cristaux au sirop, la cristallisation s'effectue en quelques heures.

Il est en fines aiguilles, incolores, flexibles, très solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de cadmium*, préparé avec le lactone et l'hydrate de cadmium, cristallise en amas sphériques, formés de fines aiguilles. Il est très soluble dans l'eau chaude.

La *phénylhydrazide* s'obtient en chauffant au bain-marie parties égales de lactone et de phénylhydrazine en solution aqueuse concentrée. Elle est en aiguilles incolores, pelotonnées, fondant vers 315 degrés, en se décomposant (E. Fischer).

L'*α-glucoctose*, $C^{16}H^{16}O^{16} + 2H^2O^2$, se prépare au moyen de l'amalgame de

sodium et du lactone. Ce sucre, qui cristallise en fines aiguilles, fond à 93 degrés (non corr.).

L'*α-glucoctite*, $C^{16}H^{18}O^{16}$, est en fines aiguilles, blanches, fusibles à 140 degrés; elle dévie légèrement à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée.

II. — Acide β-glucoctonique.

Équiv... $C^{16}H^{16}O^{18}$.
Atom... $C^{8}H^{16}O^{9}$.

```
        H   H  HO  H   H
CH²OH.  C.  C.  C.  C.  C. CHOH.CO²H (?).
       OH  OH  H   OH  OH
```

Il prend naissance en même temps que l'isomère α, mais en quantité très faible. Comme le rendement s'élève avec la température, Fischer opère ainsi qu'il suit :

Le mélange d'α-glucoheptose, d'eau et d'acide cyanhydrique est maintenu, pendant quatre jours, à une température de 40 degrés, avant de le transformer en sel de baryum. Lorsque le sel α a été séparé aussi complètement que possible par cristallisation, il reste une eau mère qui abandonne à l'évaporation, sous forme gommeuse, le sel β; on l'étend d'eau, on ajoute exactement la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour précipiter la baryte, on décolore par le noir, on filtre et on évapore en consistance sirupeuse : après un repos de quelques heures, le liquide épais abandonne le lactone β à l'état cristallin; on essore les cristaux à la trompe et on les purifie par cristallisation dans leur poids d'eau chaude, puis dans l'alcool méthylique chaud. Le rendement est de 15 pour 100 de l'heptose employée.

Le *lactone* β n'a pas un point de fusion fixe : il fond vers 186-188 degrés, environ 40 degrés plus haut que son isomère. Il est très soluble dans l'eau chaude; une solution concentrée le laisse déposer en prismes assez gros, bien formés, tandis que l'alcool et l'esprit de bois ne fournissent que de fines aiguilles. Il dévie à droite :

$$[\alpha]_D 20^\circ = +23^\circ,6.$$

La *phénylhydrazide* se prépare en chauffant au bain-marie 1 partie de lactone, 1 partie de phénylhydrazine et 2 parties d'eau. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles fines, brillantes, flexibles, qui fondent à 170-172 degrés en se décomposant; elle est très soluble dans l'eau.

Traité par l'amalgame de sodium, le lactone β se transforme en sucre correspondant, $C^{16}H^{16}O^{16}$.

Les acides α et β présentent entre eux les mêmes rapports que les acides gluconique et mannonique; on peut d'ailleurs les transformer l'un dans l'autre sous l'influence de la chaleur, en présence de la quinoléine ou de la pyridine. A cet effet, on chauffe pendant trois heures à 140 degrés, en tubes scellés, 5 grammes de lactone α avec 50 grammes d'eau et 4 grammes de pyri-

dine; on fait ensuite bouillir la solution brune avec un excès de baryte, jusqu'à disparition de la pyridine; on élimine l'excès de base par l'acide carbonique, on décolore au noir animal et on filtre. On évapore jusqu'à cristallisation du sel α, qu'on sépare; on précipite la baryte de l'eau mère par l'acide sulfurique, on filtre et on évapore en consistance sirupeuse : le lactone β se sépare à l'état cristallin, après un repos prolongé.

III. — Acide mannoctonique (*d*).

Équiv... $C^{16}H^{16}O^{18}$.
Atom... $C^{8}H^{16}O^{9}$.

On dissout 30 grammes de mannoheptose (*d*) dans 150 centimètres cubes d'eau, on ajoute la quantité calculée d'acide cyanhydrique et quelques gouttes d'ammoniaque. Après six jours de repos, on fait bouillir la solution et le précipité d'acide avec un excès de baryte ; on précipite exactement cette dernière par l'acide sulfurique, on décolore au noir la liqueur filtrée et on la ramène à 300 centimètres cubes. On transforme l'acide organique, difficile à purifier par cristallisation, en hydrazide qu'on fait cristalliser dans l'eau chaude. Pour régénérer l'acide, on fait bouillir la combinaison pendant une demi-heure avec trois fois son poids de baryte et trente fois son poids d'eau. Après refroidissement, on enlève la phénylhydrazine par l'éther, on chasse ce dernier à chaud et on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique ; on décolore par le noir et on évapore en consistance sirupeuse. En additionnant ce sirop d'alcool, le lactone de l'acide mannoctonique se sépare sous forme d'une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud.

Le lactone mannoctonique (*d*) fond sans décomposition à 167-170 degrés; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est lévogyre; à la température de 20 degrés, on a :

$$[\alpha]_D = -43^\circ,58.$$

Réduit par l'amalgame de sodium, l'acide mannoctonique ou mieux son lactone, fournit un octose non fermentescible, faiblement lévogyre, très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool. Fischer ne l'a obtenu qu'à l'état sirupeux. L'amalgame de sodium le convertit en un alcool octatomique, volatil, cristallisant en lamelles incolores qui se ramollissent vers 250 degrés et fondent à 258 degrés (corr.).

IV. — Acide rhamno-octonique.

Équiv... $C^{18}H^{18}O^{18}$.
Atom... $C^{9}H^{18}O^{9}$.

Obtenu à l'état de lactone par Fischer et Piloty en partant du lactone rhamnoheptonique, à l'aide des méthodes générales décrites précédemment.

Le lactone de cet acide, purifié en passant par l'hydrazide, cristallise en

aiguilles incolores, fusibles à 171-172 degrés; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, fort peu dans l'acétone. Il dévie à gauche :

$$[\alpha]_D = -51°,2.$$

L'*hydrazide*, peu soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles qui fondent vers 220 degrés, en se décomposant.

BIBLIOGRAPHIE

FISCHER (E.). — Sur quelques acides du groupe des sucres. *Soc. chim.* [3], V, 720.
— Acides glucoctoniques. *Monit. scient.*, 589, août 1893. — *Soc. chim.* [3], IX-X, 475.
FISCHER et PILOTY. — Dérivés du rhamnose, plus riches que lui en carbone. *Soc. chim.* [3], V, 711.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{18}$.

I. — ACIDE LEUCONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^8O^{18} = C^{10}O^{10} + 4H^2O^2$.
Atom... $C^5H^8O^9 = C^5O^5 + 4H^2O$ (?).

SYN. — *Acide oxycroconique.*

La solution jaune de croconate de potassium est rapidement décomposée par le permanganate et l'acide sulfurique, avec formation d'acide carbonique et d'eau, seuls produits de la réaction. La décoloration a lieu également avec le chlore et l'acide nitrique : chaque goutte d'acide qu'on ajoute à la solution chaude dégage du bioxyde d'azote, sans trace de gaz carbonique, et il se fait un produit d'oxydation et d'hydratation, l'acide leuconique :

$$C^{10}H^2O^{10} + O^2 + 3H^2O^2 = C^{10}H^8O^{18}.$$

A l'évaporation, il se dépose du sel de nitre et il reste finalement un sirop incolore ou légèrement jaunâtre, inaltérable à 100 degrés, se colorant en jaune au-dessus de cette température pour reproduire le générateur. Nietzki et Benckiser ajoutent peu à peu de l'acide croconique finement pulvérisé à 6-8 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,36, refroidi à la glace; il se dégage du bioxyde d'azote et, au bout de quelque temps, il se dépose un magma de fines aiguilles, qu'on lave à l'alcool éthéré et finalement à l'éther.

Cet acide est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther. Il renferme une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100 degrés.

Le zinc et l'acide sulfurique donnent de l'acide hydrocroconique, tandis que l'hydrogène sulfuré engendre l'acide hydrothiocroconique, et le sulfure d'ammonium du croconate d'ammonium (Lerch).

Les leuconates sont ordinairement incolores et peu stables : sous l'influence des alcalis, ils se convertissent en croconates, avec formation d'oxalate et de quelques autres produits.

La solution d'acide leuconique se colore passagèrement en rouge pourpre lorsqu'on la neutralise par un alcali ou un carbonate alcalin ; la solution est-elle concentrée, il se forme des précipités abondants, solubles dans beaucoup d'eau. Le précipité produit par l'ammoniaque se colore rapidement à l'air en vert, puis en brun.

Le *sel de potassium*, $C^{10}H^{7}KO^{18}$, paraît être un sel acide.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{5}Ba^{3}O^{18}$, est un précipité blanc jaunâtre, floconneux, qui prend naissance lorsqu'on ajoute de l'eau de baryte en léger excès à une solution de croconate de potassium décolorée par le chlore ou l'acide azotique.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{5}Pb^{3}O^{18}$, se forme lorsqu'on traite une solution d'acide leuconique légèrement acidulée avec de l'acide acétique par l'acétate neutre de plomb. Il se fait un précipité floconneux, jaune clair, qui se fonce à la dessiccation (W.).

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{5}Ag^{3}O^{18}$, est un précipité jaunâtre, qui devient jaune verdâtre à la dessiccation dans le vide.

Les propriétés de l'acide leuconique rappellent beaucoup celles du triquinoyle de Nietzki et Benckiser, qui proposent les schémas atomiques suivants pour représenter les acides croconique et leuconique :

CO
(OH)C CO
CO C(OH)

Acide croconique.

Fig. 408.

CO
OC CO
+4H²O
OC CO

Acide leuconique.

Fig. 409.

L'acide leuconique aurait, d'après cela, pour formule :

$$C^{10}H^{10} + 4H^{2}O^{2}.$$

II. — Acide isodulcitique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{18}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{9}$.

Pour le préparer, on fait bouillir de l'isodulcite avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,33, tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses ; on chasse une partie du réactif, on neutralise par un lait de chaux, on précipite la liqueur

filtrée par l'acétate de plomb et on décompose à chaud le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré. Après filtration, la liqueur est évaporée en consistance sirupeuse : avec le temps, il se dépose des cristaux grenus, vitreux, à saveur acide agréable, sans action sur la liqueur de Fehling, fondant au bain-marie en brunissant et en perdant du poids.

Le *sel d'ammonium* est un liquide sirupeux, qui se prend avec le temps en une masse cristalline, radiée, hygroscopique.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{8}Ba^{2}O^{18}$, s'obtient sous forme d'un précipité blanc lorsqu'on précipite l'acide libre par du chlorure de baryum ammoniacal. Il se dépose par le refroidissement à l'état cristallin lorsqu'on sature à chaud une solution d'acide libre par le carbonate de baryum.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{8}Ca^{2}O^{18}$, ressemble au précédent.

Le *sel de cadmium*, $C^{12}H^{8}Cd^{2}O^{18}$, est semi-cristallin.

Le *sel de plomb* a pour formule $C^{12}H^{8}Pb^{2}O^{18}$.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, assez soluble dans l'eau (M.).

III. — Acide carboxygalactonique.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{18}$.
Atom... $C^{7}H^{12}O^{9}$.

Pour le préparer, Kiliani fait digérer un mélange de lactone et d'acide galactose-carbonique, $C^{14}H^{14}O^{16}$, avec une fois et demie son poids d'acide azotique d'une densité de 1,2, à une température de 50 degrés; au bout de quelques heures, il se produit une oxydation vive qui s'achève en vingt-quatre heures. On évapore doucement au bain-marie, en ajoutant de l'eau de temps en temps pour éliminer l'acide nitrique. On dissout le résidu dans l'eau, on précipite l'acide oxalique par la craie, on neutralise la liqueur filtrée par la potasse, on évapore en sirop et on sature par l'acide acétique; au bout de vingt-quatre heures, il se dépose une masse cristalline constituée par le sel acide de potassium du nouvel acide; on le transforme en sel de cadmium, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré; il ne reste plus qu'à évaporer la solution dans le vide sec.

Il cristallise en prismes microscopiques, peu solubles dans l'eau froide. Il commence à fondre à 168 degrés; à 171 degrés, il mousse abondamment et laisse un résidu amorphe, incolore. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Les *sels neutres de potassium* et *de sodium* n'ont pas été obtenus à l'état cristallin.

Le *sel acide de potassium*, $2C^{14}H^{11}KO^{18} + 3H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles soyeuses, faciles à purifier.

Le *sel neutre de baryum*, $C^{14}H^{10}Ba^{2}O^{18} + 3H^{2}O^{2}$, se prépare avec le chlorure barytique et une solution neutralisée par la potasse. Il est en aiguilles prismatiques.

Le *sel de cadmium* s'obtient en neutralisant exactement l'acide par la potasse et en ajoutant du nitrate de cadmium, en ayant soin que les solutions soient suffisamment étendues pour que la précipitation ne soit pas immédiate. Au bout de quelques heures, il se dépose de fines aiguilles qu'on lave à l'eau froide et qui répondent à la formule

$$C^{14}H^{10}Cd^{2}O^{18} + 2H^{2}O^{2}.$$

Ce sel perd à 100 degrés son eau de cristallisation (K.).

IV. — Acide pentoxypimélique.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{18}$.

Atom... $C^{7}H^{12}O^{9} = CO^{2}H.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CHOH.CO^{2}H.$

Syn. — *Acide heptanepentoldioïque.*

Obtenu par Hartmann en oxydant le lactone heptonique, vers 45-50 degrés, par l'acide azotique d'une densité de 1,2.

Il est sirupeux, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{10}Ca^{2}O^{18} + 4H^{2}O^{2}$, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau chaude.

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{14}H^{12}O^{18})$, cristallise en aiguilles incolores, solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool et surtout dans l'éther, fusibles à 166 degrés.

L'*hydrazide* est en lamelles jaunes, fondant à 225 degrés en se décomposant, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool (H.).

BIBLIOGRAPHIE

des acides $C^{2n}H^{2n-2}O^{18}$.

Benckiser et Nietzki. — Sur les acides croconique et leuconique. *Soc. chim.*, XLVII, 207.

Hartmann. — Sur l'acide pentoxypimélique. *Soc. chim.* [3], IX-X, 1034.

Kiliani. — Oxydation de l'acide galactose-carbonique. *Soc. chim.* [3], III, 716.

Lerch. — Acides rhodizonique et leuconique. *Bull. Soc. chim.*, 143 (1863).

Malin. — Acide isodulcitique. *Soc. chim.*, X, 264.

Will. — Oxydation de l'acide crotonique. *Rép. de chim. pure*, 397 (1861). — *Ann. chim. et phys.* [3], LXII, 494.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{18}$.

ACIDE DIOXYISOCITRIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{8}O^{18} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(O^{4})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{6}H^{8}O^{9} = CO^{2}H.CH(OH).CH(OH).CH(OH).(CO^{2}H)^{2}$.

Il prend naissance, d'après Pabst, lorsqu'on oxyde la mannite au moyen d'une solution alcaline de permanganate de potassium.

Le *sel d'ammonium* est soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid.

CHAPITRE II

(SÉRIE AROMATIQUE)

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{18}$.

ACIDES $C^{28}H^{18}O^{18}$.

ACIDE CHINÉTHONIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{18}O^{18}$.
Atom... $C^{14}H^{18}O^{9}$.

Il a été rencontré dans l'urine par Kossel, à la suite de l'ingestion du phénétol chez le chien.

L'urine concentrée est fortement acidulée avec de l'acide sulfurique, puis agitée avec de l'éther, qui s'empare de l'acide organique.

A l'évaporation, l'alcool l'abandonne sous forme d'une masse poreuse, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; les solutions, qui dévient à gauche, ne réduisent pas la liqueur cupro-potassique. Il se décompose par une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique en deux produits, dont l'un soluble dans l'éther, que les oxydants, comme l'acide sulfurique et le peroxyde manganique, convertissent en quinon.

Le *sel de potassium*, $C^{28}H^{17}KO^{18}$, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{17}BaO^{18}$, est difficilement cristallisable. La solution aqueuse, qui est précipitée par l'alcool, donne avec l'eau de baryte un précipité décomposable par l'acide carbonique.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{17}AgO^{18}$, cristallise en petites aiguilles.

L'acide chinéthonique engendre des sels doubles avec les acides phénolsulfonés; parmi eux, on distingue les sels de baryum, remarquables par leur faible solubilité.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{18}$.

I. — Acide phloroglucintricarbonique.

Équiv... $C^{18}H^6O^{18} = C^{18}(\underline{H^2O^2})^3(O^4)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^9H^6O^9 = (OH)^3.C^6(CO^2H)^3$.

On ne connaît que le dérivé suivant, l'éther triéthylique.

Éther triéthylique.

Équiv... $C^{30}H^{18}O^{18} = 3C^4H^4(C^{18}H^6O^{18})$.
Atom... $C^{15}H^{18}O^9 = C^9H^3O^9(C^2H^5)^3$.

Fig. 410.

Syn. — *Phloroglucine-tricarbonate d'éthyle.*

On ajoute une molécule de sodium à deux molécules d'éther malonique et on chauffe vers 110 degrés pour effectuer la dissolution. A la température de 145 degrés, il se manifeste une vive réaction, accompagnée de dégagement d'alcool. Après quatre heures, alors que la réaction est terminée, on lave à l'éther la masse cristalline; en la décomposant par l'acide sulfurique étendu, il se sépare une huile qu'on isole par l'éther; on la reprend par l'alcool, qu'on additionne d'eau, jusqu'à trouble permanent; peu à peu, l'éther se sépare en aiguilles jaunâtres (Baeyer).

Lang fait réagir le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle sur l'éther malonique; à la température ordinaire, il se dégage du méthane ou de l'éthane; on achève la réaction en chauffant la masse à 100 degrés pendant quelques heures, on la reprend ensuite par l'acide chlorhydrique et on l'épuise par l'éther, lequel abandonne à l'évaporation de belles aiguilles incolores.

L'éther triéthylique est en aiguilles brillantes, fusibles à 104 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther et le chloroforme; il se dissout dans les alcalis et il est remis en liberté par les acides. Le chlorure ferrique le colore en rouge cerise.

Fondu avec 5 parties de potasse et un peu d'eau, il dégage de l'alcool, avec

formation d'une mousse qui se produit à une température peu élevée et qui cesse rapidement. En reprenant par l'eau le produit de la réaction, ajoutant de l'acide chlorhydrique et épuisant par l'éther, celui-ci abandonne à l'évaporation de la phloroglucine très pure, fusible à 217 degrés :

$$3C^4H^4(C^{18}H^6O^{18}) + 3H^2O^2 = 3C^4H^6O^2 + 3C^2O^4 + C^{12}H^6O^6.$$

En résumé, par l'action du malonate d'éthyle sur son composé sodé, il y a condensation avec élimination d'alcool, et cette réaction est générale, c'est-à-dire que le métal agit sur les éthers des acides gras en formant d'abord un composé α-sodé qui s'unit à une deuxième molécule d'éther avec élimination d'alcool.

II. — Acide prehnomalique.

Équiv... $C^{20}H^8O^{18} = C^{20}H^6(\underline{H^2O^2})(O^4)^4.$
Atom... $C^{10}H^8O^9 = OH.C^6H^3(CO^2H)^4.$

Il se forme, en même temps que l'acide prehnitique, lorsqu'on chauffe avec de l'acide sulfurique l'acide hydro ou isohydromellitique. Pour opérer la séparation, on traite par l'eau le produit de la réaction, on agite avec l'éther et on reprend l'extrait éthéré par l'eau froide. On filtre pour séparer l'acide trimésique insoluble, on précipite la liqueur filtrée par l'acétate de plomb et on décompose le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré. La solution, filtrée et concentrée, laisse déposer une bouillie cristalline d'acide prehnomalique :

$$C^{20}H^{10}O^{16} + 2S^2H^2O^8 = 3H^2O^2 + 2S^2O^4 + C^{20}H^8O^{18}.$$

Il ne s'obtient qu'en quantité variable, parce que l'acide sulfurique le transforme à son tour en acide prehnique :

$$C^{20}H^8O^{18} = H^2O^2 + C^{20}H^6O^{16}.$$

Évaporée à chaud, sa solution ne fournit qu'une masse amorphe, facilement soluble; mais cette solution se concrète peu à peu en une bouillie d'aiguilles volumineuses, ne se dissolvant plus que difficilement; ces phénomènes de solubilité, en apparence contradictoires, paraissent tenir à la formation d'un anhydride; en effet, chauffé à 100 degrés, il se change en un anhydride, $C^{40}H^{14}O^{34}$, qui fond à 210 degrés, tandis que lorsqu'on le chauffe avec du brome aqueux ou de l'acide sulfurique, il se convertit en acide prehnique.

C'est un acide tétrabasique et monophénolique.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^4Ag^4O^{18}$, est un précipité blanc. Chauffé à 100 degrés avec de l'iodure de méthyle, il fournit, non l'éther prehnomalique, mais du prehnate de méthyle.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{18}$.

ACIDE CALLUTANNIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{14}O^{18}$.
Atom... $C^{14}H^{14}O^{9}$.

Acide encore mal connu, de la nature des tanins, trouvé par Rochleder dans le *Calluna vulgaris* (*Erica vulgaris*).

On fait avec la plante un extrait alcoolique, qu'on reprend par l'eau; on précipite la solution aqueuse par l'acétate de plomb; on reprend le précipité par l'acide acétique très dilué et on précipite la solution filtrée, à l'ébullition, par l'acétate plombique; on décompose ce dernier précipité par l'hydrogène sulfuré.

C'est un corps jaune de succin, dont le soluté aqueux donne avec le perchlorure d'étain un précipité jaune, soluble dans un excès de réactif; il se colore en vert par le chlorure ferrique et réduit les sels d'argent. Il s'oxyde rapidement à l'air en présence des alcalis.

Traité à l'ébullition par les acides dilués, il se change en une substance jaune, floconneuse, la *calluxanthine*, soluble dans les alcalis où elle se colore au contact de l'air, et d'où les acides reprécipitent des flocons rouge brun.

L'acide calutannique ne donne pas avec les bases de sels définis.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{18}$.

I. — Acide benzoyl-o-carbonéthényltricarbonique.

Équiv... $C^{26}H^{10}O^{18}$.
Atom... $C^{13}H^{10}O^{9} = CO^2H.C^6H^4.CO.C(CH^2.CO^2H)(CO^2H)^2$.

On chauffe pendant trente-six heures, à 100 degrés, le sel de soude desséché de l'éther diéthylphtalyloxymalonique avec de l'éther chloracétique; on obtient un corps éthéré, huileux, que la potasse alcoolique transforme en sel qui a pour formule $C^{26}H^{8}K^{2}O^{18}$. Traité par l'acide chlorhydrique, l'acide libre se dédouble aussitôt en acides phtalique et éthényltricarbonique (Wislicenus) :

$$C^{26}H^{10}O^{18} + H^2O^2 = C^{16}H^6O^8 + C^{10}H^6O^{12}.$$

II. — Acide podophyllique.

Équiv... $C^{40}H^{24}O^{18}$.
Atom... $C^{20}H^{24}O^{9}$.

Il se forme, d'après Kürsten, lorsqu'on oxyde à froid par une solution alcaline de permanganate de potassium la podophyllotoxine, principe cristallisable contenu dans les rhizomes de podophylle.

Il est soluble dans l'éther et cristallise dans ce véhicule en longues aiguilles incolores, fusibles à 158-160 degrés. Il donne avec l'acide sulfurique concentré une coloration rouge foncé, qui passe peu à peu au vert.

En solution neutre, il précipite en bleuâtre par l'acétate de cuivre et en blanc par le nitrate d'argent.

Le *sel de cuivre*, $C^{40}H^{23}CuO^{18}$, se dépose par évaporation de sa solution aqueuse en prismes d'un vert clair, solubles dans un grand excès d'eau.

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{18}$.

I. — Acide gallactinique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{18}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{9}$.

D'après Bodeker et Struckmann, cet acide est le produit final de l'action de l'oxyde de cuivre et d'un alcali sur le sucre de lait.

On mélange 200 grammes de lactine avec 1200 grammes de sulfate de cuivre, et on ajoute autant de carbonate sodique qu'il en faut pour dissoudre une partie de l'oxyde de cuivre; après ébullition, le liquide filtré est neutralisé par l'acide sulfurique, on enlève le sulfate de soude qui se dépose et on précipite l'acide sulfurique par l'acétate de baryum. La liqueur filtrée est additionnée d'acétate de plomb, de manière à rejeter le premier produit coloré qui se sépare; on lave le sel plombique et on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

On obtient à l'évaporation un liquide sirupeux, jaune, miscible à l'eau en toute proportion, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La solution ne réduit pas la liqueur de Fehling; elle ne précipite pas par l'eau de baryte, mais seulement par l'eau de chaux, par l'acétate de fer et l'acétate de plomb.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^{6}Ca^{4}O^{14} + 3H^{2}O^{2}$, est un corps floconneux, qu'on prépare avec l'eau de chaux.

Le *sel de mercure*, $C^{28}H^{6}Hg^{4}O^{18} + 3H^{2}O^{2}$, est un précipité amorphe, qu'on prépare avec l'acide libre et l'azotate de mercure.

Le *sel de plomb*, $C^{28}H^{6}Pb^{4}O^{18} + 6H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, pulvérulent (B. et S.).

II. — Acide de Cobenzl.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{18}$.

Atom... $C^{14}H^{10}O^{9} = CH(OH) \langle \begin{matrix} C^{6}H(OH)^{3} \\ | \\ C^{6}(OH)^{3}.CO^{2}H. \end{matrix}$

Obtenu par Cobenzl en réduisant l'acide ellagique au moyen de l'amalgame de sodium :

$$C^{28}H^{6}O^{16} + H^{2}O^{2} + H^{2} = C^{28}H^{10}O^{18}.$$

Il cristallise en fines aiguilles, dont les solutés sont colorés en rouge vineux par le chlorure ferrique. Il est à peine soluble dans l'eau froide, soluble dans la potasse et reprécipitable par l'acide chlorhydrique.

III. — Acide triméthyltricoumarique.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^{18}$.

Atom... $C^{18}H^{18}O^{9} = (OH)^{3}.C^{6}[C(CH^{3}) : CH.CO^{2}H]^{3}$.

L'anhydride prend naissance, en même temps que la dioxyméthylcoumarine, lorsqu'on abandonne pendant plusieurs jours dans de l'acide sulfurique un mélange formé de 1 partie de phloroglucine et 3 parties d'éther acétylacétique; on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool chaud. Les alcalis le dissolvent en fournissant les sels de l'acide $C^{36}H^{18}O^{14}$.

Le *sel sodique*, $C^{36}H^{15}Na^{3}O^{18} + 6H^{2}O^{2}$, est sous forme d'une poudre granuleuse; sa solution aqueuse est précipitée par la soude.

L'*anhydride* ou *triméthyltricoumarine*, $C^{36}H^{12}O^{12}$, en atomes :

$$C^{18}H^{12}O^{6} = C^{6}\left[\begin{matrix} -C(CH^{3})CH \\ | \\ -O——CO \end{matrix}\right]$$

est une masse amorphe, insoluble dans les dissolvants usuels, soluble dans le carbonate sodique (Hantzsch et Zürcher).

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{18}$.

ACIDE PHTALOXYLDIMALONIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{8}O^{18}$.
Atom... $C^{14}H^{8}O^{9}$.

On ne connaît que l'éther tétréthylique qui se forme, en même temps que d'autres dérivés, lorsqu'on fait réagir l'éther sodo-malonique sur l'anhydride phtalique ou le chlorure de phtalyle.

Cet éther, $4C^{4}H^{4}(C^{28}H^{8}O^{18})$, en atomes :

$$C^{22}H^{24}O^{9} = C^{14}H^{4}O^{9}(C^{2}H^{5})^{4},$$

cristallise en aiguilles dans l'éther et en prismes dans l'alcool. Chauffé lentement, il fond à 116°,5; mais, si on le chauffe brusquement au bain d'huile, il commence à fondre vers 106 degrés, puis se solidifie pour se liquéfier à 116°,5. Il est insoluble dans l'eau. 1 partie se dissout à 9 degrés dans 184 parties d'éther, et à 14 degrés dans 174 parties d'alcool absolu. Il est soluble dans les alcalis, les carbonates alcalins et l'ammoniaque, avec une coloration jaune caractéristique. Il est réduit par la limaille de zinc et l'acide acétique en une combinaison visqueuse, qui a pour formule $C^{44}H^{28}O^{18}$.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^{18}$.

I. — Acide benzotriméthyltrifurfurantricarbonique.

Équiv... $C^{36}H^{12}O^{18} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{18}H^{12}O^{9} + H^{2}O = C^{6}\left[\begin{matrix}-O.C.CO^{2}H^{3} \\ - \quad \searrow C.CH^{3}\end{matrix}\right] + H^{2}O$.

L'éther triéthylique correspondant a été obtenu par Lang en attaquant la phloroglucine trisodée par trois molécules d'éther chloracétylacétique; lorsque le produit est neutre, on l'épuise par l'éther, on évapore ce dernier et on dissout le résidu dans l'acide sulfurique; versée dans l'eau, la solution donne une masse poisseuse, qu'on fait cristalliser dans le chloroforme ou dans un mélange d'alcool et de benzine. On obtient finalement des aiguilles d'un blanc de neige, qui brunissent vers 260 degrés et qui se décomposent en fondant un peu au-dessous de 300 degrés.

L'acide benzotriméthyltrifurfurane-tricarbonique, préparé par saponification de l'éther précédent, est en cristaux solubles dans l'alcool et dans l'éther. La plupart de ses sels sont insolubles et gélatineux.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^9Ba^3O^{18} + 7\,Aq$, est microcristallin.

Lorsqu'on soumet l'acide à la distillation avec la chaux sodée, on obtient du benzotriméthylfurfurane, corps soluble dans les réactifs usuels, cristallisant dans l'éther en aiguilles fusibles à 115-120 degrés, que l'acide sulfurique colore en vert sale.

II. — Acide d'Hofmann.

Équiv... $C^{38}H^{14}O^{18} = C^{38}H^2(\underline{H^2O^2})^6O^6$.
Atom... $C^{19}H^{14}O^9 = (OH)^6.C^{19}H^8O^3$.

On ne connaît que son dérivé méthylique, l'acide eupittonique.

Acide eupittonique.

Équiv... $C^{50}H^{26}O^{18} = C^{38}H^2(C^2H^4O^2)^6O^6$.
Atom... $C^{25}H^{26}O^9 = (CH^3O)^6.C^{19}H^8O^3$.

Syn. — *Eupittone. — Acide hexaméthoxyrosolique.*

L'eupittone a été retiré d'abord par Liebermann, d'une matière colorante bleue préparée à l'aide du goudron de hêtre. La matière bleue elle-même, qui est un sel de ce corps, n'est autre chose que le *pittacal* de Reichenbach. Hofmann a démontré que l'eupittone est un acide hexaméthoxyrosolique :

$$3\,C^{16}H^{10}O^6 + C^2O^4 = 2\,H^2O^2 + C^{50}H^{26}O^{18}.$$

Il prend naissance lorsqu'on chauffe à 170 degrés, avec de la potasse alcoolique, un mélange de diméthylpyrogallol et de sesquichlorure de carbone :

$$3[C^{12}(\underline{H^2O^2})(C^2H^4O^2)^2] + C^4Cl^6 + 7\,KHO^2 = 6\,KCl + C^2HKO^4 + 5\,H^2O^2 + C^{50}H^{28}O^{18};$$

ou encore, en chauffant à 200-220 degrés un mélange de diméthylpyrogallol avec l'éther méthyldiméthylpyrogallol :

$$2[C^{12}(\underline{H^2O^2})(C^2H^4O^2)^2] + C^2H^2[C^{12}(H^2O^2)(C^2H^4O^2)^2] + 2\,NaHO^2$$
$$= H^6 + 2\,H^2O^2 + C^{50}H^{24}Na^2O^{18}.$$

Il se forme encore à une température élevée lors de l'oxydation du goudron de bois, qui renferme des éthers du pyrogallol et du méthylpyrogallol (Gratzel).

Pour le préparer, on traite le diméthylpyrogallol par la quantité de potasse alcoolique nécessaire pour produire son sel potassique, puis on le chauffe pendant sept à huit heures à 120-130 degrés avec une quantité de sesquichlorure de carbone telle, que le chlore puisse transformer exactement le potassium en

chlorure de potassium; le soluté prend une couleur bleu indigo, par suite d'une substance qui reste pour résidu lorsqu'on chasse l'alcool. Le sesquichlorure étant volatil, il est bon de chauffer le mélange en tubes scellés. Pour purifier le produit, on le dissout dans l'eau et on ajoute de l'acide chlorhydrique : la coloration bleue disparaît immédiatement et le soluté devient rose, même cramoisi en présence d'un excès d'acide, ce qu'il faut éviter. Après quelques heures de repos, en concentrant au besoin, il se dépose des aiguilles jaune brun, retenant ordinairement un peu de chlorure de potassium ; on les lave à l'eau, on les sèche, et on les dissout dans l'alcool bouillant, dans lequel elles se dissolvent avec une couleur brune; après le refroidissement, on ajoute à la solution deux fois son volume d'éther : il se dépose bientôt des aiguilles capillaires d'un jaune orange.

L'acide eupittonique est peu soluble dans l'alcool absolu, même bouillant, davantage dans l'acide acétique, car l'alcool le précipite en partie. Il fond partiellement vers 200 degrés, en commençant à se décomposer et à fournir un sublimé bleu.

C'est un acide faible qui se dissout dans les alcalis avec une belle couleur bleue ; en présence d'un excès d'alcali, il se fait un précipité bleu et la solution se décolore; un excès d'un acide minéral, ajouté à la dissolution bleue, dissout l'acide d'abord précipité avec une couleur cramoisie. La solution ammoniacale est violacée. La solution rouge de l'acide libre dans l'acide sulfurique devient bleue lorsqu'on la chauffe et reste bleue par le refroidissement, pour ne devenir rouge que par dilution.

Il est attaqué à 100 degrés par l'acide chlorhydrique : il y a formation de chlorure de méthyle, mais on n'obtient pas l'acide hexahydroxylé correspondant, la réaction étant plus profonde et ne donnant que de l'acide pyrogallique.

Si l'eupittone est bien un acide rosolique, il doit engendrer un composé analogue à la rosaniline lorsqu'on l'attaque par l'ammoniaque. C'est ce qui a lieu, en effet, lorsqu'on le chauffe à 160-170 degrés avec de l'ammoniaque alcoolique. La coloration disparaît et la solution légèrement brune abandonne une base bien caractérisée, la p-rosaniline hexaméthoxylée, sous forme d'aiguilles larges et incolores :

$$C^{50}H^{26}O^{18} + 3AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{50}H^{29}Az^3O^{12}.H^2O^2.$$

Le *sel sodique*, $C^{50}H^{24}Na^2O^{18}$ (à 100 degrés), se forme lorsqu'on précipite une solution alcoolique de l'acide par la soude. C'est un corps floconneux, bleu, qui se transforme, au bout de vingt-quatre heures en cristaux prismatiques jaunes. Il est insoluble dans l'alcool, soluble dans l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{50}H^{24}Ba^2O^{18}$, se dépose sous forme d'aiguilles lorsqu'on traite l'acide par une solution ammoniacale de chlorure de baryum.

L'*iodure*, $C^{50}H^{26}O^{18}I^4$, s'obtient en ajoutant de la teinture d'iode dans une solution acétique d'acide libre. Il est en prismes bruns, brillants, auxquels les acides forts et les alcalis enlèvent l'iode pour remettre le générateur en liberté.

Le brome donne une combinaison analogue, très peu stable.

L'éther diméthylique, $2C^2H^2(C^{50}H^{26}O^{18})$, résulte de l'action de l'éther méthyliodhydrique sur le sel de soude, le tout chauffé à 100 degrés. Il est en aiguilles jaune d'or, fusibles à 242 degrés. Sa solution alcoolique possède une saveur amère.

Le *dérivé diacétylé*, $2C^4H^2O^2(C^{50}H^{26}O^{18})$, se forme lorsqu'on fait bouillir le sel sodique avec l'anhydride acétique. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fondant à 265 degrés en se décomposant, facilement saponifiables.

Le *dérivé dibenzoylé*, $2C^{14}H^4O^2(C^{50}H^{26}O^{18})$, résulte de l'action de l'anhydride benzoïque sur le sel sodique. Il est en petites aiguilles jaune d'or, fusibles à 232 degrés, à peine solubles dans l'alcool, assez solubles dans le chloroforme.

En résumé, d'après ce qui précède, l'acide eupittonique se comporte comme un acide bibasique.

III. — Acide d'Hofmann.

Équiv... $C^{58}H^{34}O^{18} = C^{38}H^2(\underline{C^2H^4O^2})^2(\underline{C^4H^6O^2})^4O^6$.
Atom... $C^{29}H^{34}O^9 = C^{19}H^8(\underline{OCH^3})^2(\underline{OC^2H^5})^4O^3$.

Obtenu par Hofmann en chauffant avec de la soude un mélange d'éther diéthylpyrogallol et d'éther méthyldiméthylpyrogallol.

Il est en petits prismes rouge brique, solubles dans l'éther. Il donne avec l'ammoniaque un sel décomposable dans l'eau bouillante. Chauffé avec de l'ammoniaque, vers 150-160 degrés, il engendre une triamine floconneuse.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES AROMATIQUES A DIX-HUIT ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

Baeyer. — Sur les acides mésohydromellique et tétrahydrophtalique. *Soc. chim.*, XIII, 547.
— Phloroglucine-tricarbonate d'éthyle : synthèse de la phloroglucine. *Ibid.*, XLVI, 440.
— Sur les acides mellique et prehnomalique. *Ibid.*, XV, 269.
Bödeker et Struckmann. — Acide gallactinique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, C, 267.
Cobenzl. — Action de l'hydrogène naissant sur l'acide ellagique. *Soc. chim.*, XXXVI, 117.
Hantzsch et Zürcher. — Sur les polycoumarines : acide triméthyltricoumarique. *Soc. chim.*, XLVIII, 747.
Hofmann. — Matières colorantes dérivées des éthers pyrogalliques : acide eupittonique. *Soc. chim.*, XXXII, 80.
Kossel. — Acide chinéthonique. *Hopp. Seyl. Zeits. f. physiol. Chem.*, IV, 296.
Kürsten. — Principes immédiats des rhizomes du podophylle. *Soc. chim.* [3], VI, 594.
Lang. — Action des composés zinco-alcooliques sur l'éther malonique. *Soc. chim.*, XLVII, 581.
— Dérivés du furfurane, obtenus de la phloroglucine et du chloracétylacétate d'éthyle. *Ibid.*, 724.
Rochleder. — Acide callutanique. *Jahresb. für Chem.*, 682 (1852). — *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXIV, 354.
Wislicenus. — Acide benzoyl-o-carbonéthényltricarbonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXLII, 59.

ACIDES A VINGT EQUIVALENTS D'OXYGÈNE

I

SÉRIE GRASSE

Théoriquement, les sucres de la formule $C^{2n}H^{2n}O^{2n}$ doivent donner, par fixation des éléments de l'acide formique, une série correspondante d'acides organiques ayant pour formule générale $C^{2n+2}H^{2n+2}O^{2n+4}$. La méthode E. Fischer permet de réaliser toutes ces synthèses. Par exemple, toutes les octoses $C^{16}H^{16}O^{16}$ donneront des acides ayant pour composition $C^{18}H^{18}O^{20}$:

$$C^{16}H^{16}O^{16} + C^{2}H^{2}O^{4} = C^{18}H^{18}O^{20}.$$

Le procédé, déjà plusieurs fois décrit, consiste à fixer sur les sucres les éléments de l'acide cyanhydrique et à saponifier les cyanhydrines ainsi produites par l'eau de baryte.

ACIDE MANNONONIQUE (*d*).

Équiv... $C^{18}H^{18}O^{20}$.
Atom... $C^{9}H^{18}O^{10}$.

On prend pour point de départ la mannoctose (*d*), et on opère exactement comme pour la préparation de l'acide mannoctonique (*d*) (voy. ce mot).

Le lactone correspondant cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles rayonnées, groupées, fusibles à 175-177 degrés. Il est lévogyre :

$$[\alpha]_D = -40^\circ \text{ (à } 20^\circ).$$

Il engendre par réduction un sucre, le *mannononose* (*d*), qui cristallise dans l'alcool concentré en masses sphériques, fondant vers 130 degrés. Le

pouvoir rotatoire à droite est de 50 degrés environ. Il fermente aussi facilement que le mannose et le glucose ordinaire.

L'*hydrazone* fond à 223 degrés, et l'*osazone* à 217 degrés (F.).

ACIDE GLUCONONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{18}O^{20}$.
Atom... $C^{9}H^{18}O^{10}$.

L'acide cyanhydrique en se combinant à l'α-glucoctose, $C^{16}H^{16}O^{16}$, fournit deux acides isomériques, dont un seul a été étudié par E. Fischer.

On abandonne à la température ordinaire une solution de 30 grammes d'α-octose pure dans 150 centimètres cubes, on ajoute 4cc,8 d'acide prussique anhydre; au bout d'une douzaine de jours, alors que le liquide est rempli de cristaux amidés, on chauffe pendant deux jours à 25 degrés, et on fait bouillir la solution limpide, d'un brun clair, avec 25 grammes d'hydrate, jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale; on précipite l'excès du réactif par le gaz carbonique, on décolore au noir et on évapore à cristallisation. Il se dépose, sous forme d'une bouillie cristalline, un sel de baryum, qu'on essore à la trompe et qu'on lave avec un peu d'eau glacée. Il reste dans les eaux mères un autre sel barytique plus soluble, isomérique avec le premier, dont on peut caractériser l'acide au moyen de la phénylhydrazide.

Le sel de baryum peu soluble, purifié par cristallisation, est décomposé en solution aqueuse par une quantité calculée d'acide sulfurique : à l'évaporation, il reste un liquide incolore, mélange d'acide nononique et de son lactone qui n'a pu être obtenu à l'état cristallin. Il est dextrogyre, très soluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool; il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{17}BaO^{20}$, est en fines aiguilles, blanches, microscopiques, assez solubles dans l'eau chaude. Chauffé à 130 degrés, il ne perd pas de son poids.

Les *sels de calcium* et *de cadmium* sont gommeux, très solubles dans l'eau.

L'*hydrazide*, $C^{18}H^{17}Az^{2}H^{2}C^{12}H^{5}$, se forme lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant une heure, une solution à 10 pour 100 d'acide ou de lactone avec de la phénylhydrazide ou son acétate. Elle est cristalline, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, fusible vers 234 degrés.

Par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, le lactone nononique peut être successivement transformé :

1° En *glucononose*, $C^{18}H^{18}O^{18}$, sucre très soluble dans l'eau, très peu dans l'alcool, faiblement dextrogyre, non fermentescible;

2° En *glucononite*, $C^{18}H^{20}O^{18}$, alcool cristallisé, très soluble dans l'eau chaude, à peine dans l'alcool absolu, fusible à 194 degrés (non corr.), ne réduisant pas la liqueur de Fehling.

II

SÉRIE AROMATIQUE

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{20}$.

ACIDE OPHÉLIAQUE.

Équiv... $C^{26}H^{20}O^{20}$ (?).
Atom... $C^{13}H^{20}O^{10}$ (?).

Acide mal connu, signalé par Höhn dans l'*Ophelia chirata*, ou mieux dans le glucoside de ce végétal, la *chiratine*, qui se dédouble sous l'influence de l'acide chlorhydrique dilué en acide ophéliaque et en *chiratogénine*.

Liquide sirupeux, jaune brun, soluble dans l'alcool et dans l'éther, réduisant à chaud la liqueur de Fehling et la solution d'argent ammoniacal.

Le *sel de plomb*, $6PbO.C^{26}H^{20}O^{20}$, est un précipité blanc.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{20}$.

ACIDE P-DIKÉTOMÉTHYLENTÉTRACARBONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{20}$.

Atom... $C^{10}H^{8}O^{10} = \begin{array}{l} CO^2H.CH.CO.CH.CO^2H \\ \quad\quad\;\, | \quad\quad\quad\;\; | \\ CO^2H.CH.CO.CH.CO^2H. \end{array}$

CO
$CO^2C^2H^5HC$ — $CH.CO^2C^2H^5$
$CO^2C^2H^5.HC$ — $CH.CO^2C^2H^5$.
CO

Fig. 411.

On ne connaît que le tétréthyléther correspondant, que Nef représente par le schéma ci-dessus.

Une solution d'éther hydroquinontétracarbonique est additionnée de poudre

de zinc, puis d'acide chlorhydrique concentré; on filtre, on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Il cristallise dans l'alcool dilué en aiguilles incolores, avec de l'eau de cristallisation qui s'échappe à 110 degrés; il fond alors à 142-144 degrés. A l'état hydraté, il se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther; anhydre, il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Sa solution alcoolique, qui possède une faible fluorescence bleue, est colorée en rouge cerise par le chlorure ferrique.

Il donne avec l'éthylate sodique un sel de sodium. Le brome l'oxyde et le ramène à l'état d'éther hydroquinontétracarbonique. Il se combine avec l'oxyammoniaque et la phénylhydrazine (Nef).

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{20}$.

I. — Acide hydroquinontétracarbonique.

Équiv... $C^{20}H^{6}O^{20} + 3Aq$.
Atom... $C^{10}H^{6}O^{10} + 1\,{}^{1}/_{2}H^{2}O$ (à 100°).

$$C^6(CO^2H.CO^2H.OH.CO^2H.CO^2H.OH) + 1\,{}^{1}/_{2}H^{2}O.$$

Syn. — *Acide dioxypyromellithique.*

On chauffe au bain-marie l'éther tétréthylique correspondant, pendant une heure, avec le double de son poids de potasse caustique dissoute dans l'eau; on neutralise par l'acide acétique et on précipite par l'acétate de plomb; le précipité est délayé dans l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré; la solution filtrée est concentrée et précipitée par l'acide chlorhydrique concentré.

Il cristallise en larges aiguilles jaunes, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool; les solutions, qui sont jaunes avec une fluorescence verte, sont colorées en bleu par le chlorure ferrique.

Le *sel sodique* cristallise en prismes, peu solubles dans les lessives alcalines.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{2}Ag^{4}O^{20}$, est un précipité floconneux, jaune citron (Nef).

L'*éther tétréthylique*, $4\,C^4H^4(C^{20}H^6O^{20})$, en atomes :

$$C^{18}H^{22}O^{10} = C^{10}H^{2}O^{10}(C^{2}H^{5})^{4},$$

se prépare en réduisant par la poudre de zinc, en solution acétique, l'éther quinontétracarbonique.

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaune clair, avec des reflets bleus; il se sublime sans altération et fond à 126-128 degrés. Il se dissout

dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique avec une fluorescence bleue ; la solution alcoolique donne une coloration bleu verdâtre avec le perchlorure de fer; il est soluble dans les lessives alcalines diluées.

L'acide nitrique l'oxyde en reproduisant le générateur; le zinc et l'acide chlorhydrique, en solution alcoolique, le convertissent en éther p-dikétométhylencarbonique, $4\,C^4H^4(C^{20}H^8O^{20})$ (Nef).

II. — Acide chébulique.

Équiv... $C^{28}H^{14}O^{20}$ (?).
Atom... $C^{14}H^{14}O^{10}$ (?).

Acide signalé par Fridolin dans les fruits à noyaux du *Terminalia chebula* (voy. p. 699).

III. — Acide patellarique.

Équiv... $C^{34}H^{20}O^{20}$.
Atom... $C^{17}H^{20}O^{10}$.

Cet acide, entrevu par Knop, a été étudié par Weigelt. Il existe dans le lichen *Parmelia scruposa* (*Patellaria scruposa*).

Pour le préparer, on pulvérise la plante, on la fait macérer avec deux fois son volume d'éther ordinaire; après vingt-quatre heures, on filtre et on évapore, ce qui fournit un résidu aqueux, recouvert d'une croûte cristalline plus ou moins colorée; on le purifie par cristallisation dans l'éther, en présence de l'eau, qui s'empare des impuretés.

Il est sous forme de cristaux agrégés, feutrés, microscopiques, incolores; sa saveur est amère et sa réaction acide. Il est à peine soluble dans l'eau, la glycérine, l'acide acétique, tandis qu'il se dissout bien, surtout à chaud, dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Additionnée d'eau, la solution alcoolique dépose des flocons blancs, qui prennent aussi naissance par l'addition d'un acide à l'un de ses sels.

Ses solutions se colorent rapidement en rouge. La solution ammoniacale, qui est jaune ou olive, devient bientôt rouge, avec production d'orcine et d'orcéine; il en est de même en présence de la potasse :

$$C^{34}H^{20}O^{20} + 2O = 2\,C^{14}H^8O^4 + C^4H^2O^8 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

L'acide sulfurique le dissout en le décomposant et le brome l'attaque énergiquement; à froid, l'acide azotique concentré le colore en rouge sang et la solution renferme de l'acide oxalique. Le chlorure de chaux le colore en rouge, puis en jaune brun; le chlorure ferrique étendu, en bleu violacé et en pourpre, s'il est concentré.

Chauffé au-dessus de 100 degrés, il se colore et fournit un sublimé cristallin

d'acide oxalique; à une température plus élevée, il fond, se boursoufle, donne des produits empyreumatiques, accompagnés d'orcine et d'acide oxalique.

Il engendre encore de l'orcine lorsqu'on le fait simplement bouillir avec de l'eau. L'eau de baryte le dissout avec une coloration violette et production de carbonate de baryum; le liquide filtré, qui est jaune, fournit par neutralisation des flocons d'un acide modifié, que Weigelt appelle *acide β-patellarique;* mais, si on fait bouillir la solution barytique, elle vire rapidement au rouge, avec formation d'orcine et ne contient plus d'acide β.

Les *patellarates alcalins* sont solubles, très altérables.
Les *sels ammoniacaux* renferment :

$$C^{34}H^{19}(AzH^4)O^{20} \text{ et } C^{34}H^{18}(AzH^4)^2O^{20}.$$

L'acide patellarique donne avec les solutions salines incolores des précipités incolores, qui s'oxydent rapidement à l'air. Le précipité cuivrique est brun (W.).

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{20}$.

I. — Acide quinontétracarbonique.

Équiv... $C^{20}H^4O^{20}$.

Atom... $C^{10}H^4O^{10} = \begin{matrix} CO^2H.C.CO.C.CO^2H \\ \| \quad | \quad \| \\ CO^2H.C.CO.C.CO^2H. \end{matrix}$

L'éther tétréthylique est seul connu.

Éther quinontétracarbonique.

Équiv... $4C^4H^4(C^{20}H^4O^{20})$.
Atom... $C^{10}O^{10}(C^2H^5)^4$.

On abandonne à froid pendant deux heures 5 grammes d'éther diamidopyromellithique dans 40 centimètres cubes d'acide nitrique d'une densité de 1,4 ; on chauffe ensuite doucement au bain-marie et on précipite par l'eau.

Cet éther cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune d'or, sublimables sans décomposition, fusibles à 148-149 degrés; il est peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther; il se dissout à chaud dans la potasse diluée, sans fournir d'acide croconique.

Le zinc le réduit et le ramène à l'état d'éther hydroquinontétracarbonique, tandis que la potasse ne donne à la saponification que l'acide de ce dernier corps. Le chlorhydrate d'hydroxylamine le réduit en solution neutre ou acide (Nef).

II. — Acide carminique.

Équiv... $C^{34}H^{18}O^{20}$.
Atom... $C^{17}H^{18}O^{10}$.

La matière colorante de la cochenille a été étudiée par Pelletier et Caventou, Schützenberger, Schaller, Luckow, Hlasiwetz et Grabowski.

Pour l'extraire à l'état de pureté, on précipite un décocté de cochenille par l'acétate de plomb aiguisé d'un peu d'acide acétique; on lave le précipité à l'eau distillée et on le décompose par l'acide sulfurique; afin d'enlever complètement les corps étrangers, on répète une seconde fois cette opération, en ayant soin de ne pas employer un excès d'acide sulfurique. Pour obvier à cet inconvénient, on met à part un quart de carminate de plomb, qu'on ajoute au reste du produit traité par l'acide minéral, de manière à laisser encore des flocons violets de carminate plombique dans la liqueur rouge. Enfin, pour plus de sûreté, on peut au besoin répéter une troisième fois le traitement par l'acétate de plomb. On évapore à sec la solution carminique et on reprend le résidu par l'alcool absolu pour éliminer les dernières traces de matières minérales; on évapore et on fait finalement cristalliser le résidu dans l'alcool ou dans l'éther.

L'acide carminique se présente sous forme de concrétions mamelonnées, formées de cristaux microscopiques présentant l'aspect d'une peau rugueuse; sa couleur pourpre devient rouge par le frottement. Il est fort peu soluble dans l'éther, soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool (Schaller).

Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en rouge de carmin et en un sucre qui a pour formule $C^{12}H^{10}O^{10}$:

$$C^{34}H^{18}O^{20} + 2H^2O^2 = C^{22}H^{12}O^{14} + C^{12}H^{10}O^{10}.$$

L'acide azotique concentré le convertit en acide nitrococcusique, $C^{16}H^5(AzO^4)^3O^6$. Fondu avec la potasse caustique, il se scinde en coccinine, acides oxalique et succinique. Chauffé au rouge avec de la limaille de zinc, il donne un carbure d'hydrogène, qui a pour formule $C^{32}H^{12}$.

C'est un acide bibasique faible, qui s'unit avec les bases pour engendrer des laques d'un bleu violet, devenant plus ou moins cramoisies sous l'action des alcalis. Il colore les mordants alumineux en rouge et les mordants ferriques en violet.

Le *carminate de potasse*, $C^{34}H^{16}K^2O^{20} + Aq$, se forme lorsqu'on précipite l'acide par la potasse alcoolique. C'est un précipité violet, amorphe, floconneux.

Le *sel sodique*, $C^{34}H^{16}Na^2O^{20}$, s'obtient au moyen de solutions d'acide et de soude dans l'alcool absolu; on lave le précipité à l'alcool absolu pour le

débarrasser de toute trace d'acide libre et on le fait cristalliser dans l'eau. Il se dépose alors sous forme de végétations mamelonnées (Schaller).

Le *sel de baryum*, $C^{34}H^{16}Ba^{2}O^{20}$, est un précipité noir violacé.

Le *sel de cuivre*, $C^{34}H^{17}CuO^{20}$, a une solution bronzée (W. de la Rue).

Le *sel d'argent*, $C^{34}H^{16}Ag^{2}O^{20}$, est un précipité blanc, très instable, se décomposant facilement avec dépôt d'argent métallique.

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{20}$.

ACIDE PHTALYLDIMALONIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{20}$.
Atom.... $C^{14}H^{10}O^{10} = CO.C^{6}H^{4}.C[CH(CO^{2}H)^{2}]^{2}$.

On ne connaît que l'*éther tétréthylique*, $4C^{4}H^{4}(C^{28}H^{10}O^{20})$, en atomes :

$$C^{22}H^{26}O^{20} = C^{14}H^{6}O^{10}(C^{2}H^{5})^{4},$$

qui se forme, avec d'autres corps, lorsqu'on fait réagir l'éther malonique sodé sur le chlorure de phtalyle et l'anhydride phtalique :

$$C^{16}H^{4}O^{4}Cl^{2} + 2[2C^{4}H^{4}(C^{6}H^{3}NaO^{8})] = 2NaCl + 4C^{4}H^{4}(C^{28}H^{10}O^{20}).$$

Le sel de soude correspondant se dépose lorsqu'on fait bouillir, pendant une demi-heure, l'éther malonique sodé avec l'éther phtalylmalonique dissous dans l'éther (Wislicenus).

Il cristallise dans l'alcool en prismes vitreux, bouillants, fusibles à 48°,5 ; il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et dans l'alcool, surtout à chaud.

Des traces d'alcalis le colorent en jaune intense. Chauffé avec un excès de potasse aqueuse, il se dédouble en alcool, gaz carbonique et acide $C^{24}H^{12}O^{14}$.

Le *sel de potassium* a pour formule $C^{44}H^{24}K^{2}O^{20}$.

Le *sel de soude*, $C^{44}H^{24}Na^{2}O^{20} + 2H^{2}O^{2}$, est jaune citron, très soluble dans l'eau ; le soluté, chauffé vers 80 degrés, se décompose avec formation d'éther malonique, accompagné d'un peu de phtalate et d'éther phtalyldimalonique (W.).

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{20}$.

ACIDE EUXANTHIQUE.

Équiv... $C^{38}H^{16}O^{20} + 3H^2O^2$.
Atom... $C^{19}H^{16}O^{10} + 3H^2O$.

SYN. — *Acide purréique.*

On trouve dans le commerce, sous le nom de *purrée* ou de *jaune indien*, une matière colorante jaune ou brunâtre, provenant des Indes orientales. On admet qu'elle est d'origine animale et qu'elle constitue des bézoards ou concrétions intestinales, ou encore qu'elle constitue les dépôts formés dans l'urine du chameau, de l'éléphant et du buffle. Elle est en grande partie formée d'un sel magnésien, étudié autrefois par Erdmann et par Stenhouse.

Donné à un caniche dans les aliments, l'euxanthone se convertit en partie en acide euxanthique, qui passe dans les urines (Kostanecki). L'acide, d'ailleurs chauffé à 130-140 degrés avec de l'acide sulfurique à 20 pour 100, se dédouble en euxanthone et acide glycuronique (voy. ce mot) :

$$C^{38}H^{16}O^{20} + H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^{14} + C^{26}H^8O^8.$$

Pour retirer l'acide euxanthique du jaune indien, on fait bouillir ce produit avec de l'eau, et on traite le résidu par l'acide chlorhydrique à chaud ; on reprend l'acide libre par le carbonate d'ammoniaque, de manière à obtenir un sel bien cristallisé, qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique. On achève la purification par une cristallisation dans l'alcool (Erdmann).

Il cristallise en aiguilles jaune paille, brillantes, retenant dans l'alcool une molécule d'eau seulement. Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude et dans l'alcool, très soluble dans l'éther.

Il donne des produits de substitution avec les halogènes et l'acide nitrique concentré ; chauffé avec ce dernier, il engendre d'abord de la trinitro-euxanthone, puis de la trinitrorésorcine. Il réduit la liqueur de Fehling, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu (W. Schmid).

C'est un acide monobasique, dont les sels sont généralement insolubles. Ses sels alcalins, qui sont solubles, sont précipités par un excès de carbonate alcalin.

La potasse, la soude et l'ammoniaque dissolvent aisément l'acide libre pour former des solutés jaunes, mais il est difficile d'obtenir par concentration des sels cristallisés. On y arrive aisément à l'aide des bicarbonates : l'acide se dissout à une douce chaleur avec effervescence, et, à mesure que la température s'abaisse, les sels se déposent en paillettes, fort solubles dans l'eau pure, à peine dans les solutions concentrées de carbonates alcalins.

Le *sel d'ammonium*, $C^{38}H^{15}(AzH^4)O^{20} + H^2O^2$, est en petites aiguilles aplaties, d'un jaune pâle, très brillantes, insolubles dans l'alcool. La solution aqueuse donne avec la plupart des sels métalliques des précipités jaunes, insolubles ou peu solubles pour la plupart, surtout dans les milieux salins où ils prennent naissance.

Le *sel de potassium*, $C^{38}H^{15}KO^{20} + H^2O^2$, est sous forme de paillettes jaune clair, qu'on prépare en dissolvant l'acide à une douce chaleur dans un soluté de bicarbonate potassique.

Les *sels de baryum* et *de calcium* sont des précipités jaunes, gélatineux, qui se dissolvent à l'ébullition pour se déposer à l'état gélatineux par le refroidissement.

Le *sel de magnésie*, $C^{38}H^{14}Mg^2O^{20}$ (à 130 degrés), s'extrait directement du jaune indien; on l'obtient en précipitant une solution ammoniacale par un sel de magnésie, en présence d'un peu d'ammoniaque. En effet, si on mélange une solution de sulfate de magnésie avec assez de sel ammoniac pour qu'elle ne soit pas troublée par l'ammoniaque caustique, et qu'on ajoute alors une solution d'euxanthrate d'ammonium, additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque libre, le liquide se trouble par concentration; il se dépose une gelée jaune rougeâtre, qui finit par prendre une structure cristalline et à se convertir en petites aiguilles microscopiques, plates et brillantes.

Le *sel de magnésie neutre* paraît être soluble dans l'eau, car l'euxanthate d'ammonium ne précipite pas les sels neutres de magnésie.

Le *sel neutre de plomb*, $C^{38}H^{15}PbO^{20}$, est un précipité jaune, qu'on obtient au moyen de la solution ammoniacale et du nitrate de plomb.

Le *sel basique*, $C^{38}H^{14}Pb^2O^{20}$, est un précipité gélatineux, jaune orange, qui se forme lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb dans une dissolution alcoolique d'acide euxanthique (Stenhouse).

Les *sels de zinc* et *de nickel* sont des précipités jaune serin.

Le *sel de cuivre* est jaune, très gélatineux, assez soluble dans l'eau pure.

Le *sel d'argent* est un précipité jaunâtre, gélatineux, qui se dissout légèrement dans l'eau et brunit à la lumière.

Le sublimé ne précipite pas immédiatement l'euxanthate d'ammonium; à la longue, il se forme un précipité jaunâtre.

Acide euxanthique dichloré.

Équiv... $C^{38}H^{14}Cl^2O^{20}$.
Atom... $C^{19}H^{14}Cl^2O^{10}$.

Obtenu par Erdmann en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'acide euxanthique.

Il cristallise dans l'alcool en écailles jaune d'or, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Il donne avec l'acide sulfurique de l'euxanthone dichlorée.

Tous ces sels sont gélatineux.

Acide euxanthique dibromé.

Équiv... $C^{38}H^{14}Br^{2}O^{20} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{19}H^{14}Br^{2}O^{10} + H^{2}O$.

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles jaune d'or, donne avec l'acide sulfurique de l'euxanthone dibromée, et, avec les bases, des sels, qui sont pour la plupart gélatineux.

Acide nitro-euxanthique.

Équiv... $C^{38}H^{15}(AzO^{4})O^{20}$.
Atom... $C^{19}H^{15}(AzO^{2})O^{10}$.

On abandonne pendant vingt-quatre heures un mélange d'acide euxanthique et d'acide nitrique d'une densité de 1,31. Il se forme un précipité qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il est en lamelles microscopiques, jaune clair, à peine solubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool, même à chaud.

Les *sels alcalins* peuvent être obtenus en cristaux microscopiques; les autres sont gélatineux.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{20}$.

ACIDE DE ZELINSKI.

Équiv... $C^{38}H^{12}O^{20}$.
Atom... $C^{19}H^{12}O^{10} = (CO^{2}H)^{2}.C(CO.C^{6}H^{4}.CO^{2}H)^{2}$.

L'*éther tétréthylique* prend naissance lorsqu'on ajoute peu à peu de l'éther malonique sodé dans une solution benzénique de chlorure de phtalate d'éthyle; il se dépose du sel marin et il se forme une huile brunâtre, qui, additionnée de potasse alcoolique, laisse déposer un sel cristallin; en lavant ce dernier à l'alcool et ajoutant à sa solution aqueuse de l'acide sulfurique, il se précipite un éther acide, $C^{4}H^{4}(C^{38}H^{12}O^{20})$, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, qui l'abandonne à l'état cristallisé. Il fond au-dessous de 180 degrés en perdant du gaz carbonique et en laissant un nouvel acide cristallisable.

L'éther tétréthylique, qui a pour formule $4C^{4}H^{4}(C^{38}H^{12}O^{20})$, prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{4}H^{4}(C^{16}H^{5}O^{6}Cl) + 2C^{4}H^{4}(C^{6}H^{3}NaO^{8}) = 2NaCl + 4C^{4}H^{4}(C^{38}H^{12}O^{20}).$$

Saponifié par la potasse alcoolique, il fournit un sel, qui a pour formule $C^{38}H^{8}K^{4}O^{20}$, tandis que celui de l'éther acide a pour formule $C^{42}H^{13}K^{3}O^{20}$ (Z.).

VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-42}O^{20}$.

ACIDE DE BENEDIKT ET JULIUS.

Équiv... $C^{64}H^{22}O^{20}$.
Atom... $C^{32}H^{22}O^{10}$.

L'*anhydride* de cet acide, $C^{64}H^{20}O^{18} + 4H^{2}O^{2}$, prend naissance lorsqu'on chauffe à 120 degrés de la dirésorcine avec deux molécules d'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique.

Purifié par cristallisation dans l'alcool, il est sous forme d'une poudre cristalline blanche, qui perd son eau vers 120 degrés, et qui brunit vers 240 degrés en se décomposant. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther; la potasse concentrée le dissout en donnant un liquide d'un bleu intense, qui se décolore par une addition d'eau; à chaud, la solution vire au violet, pour reprendre sa teinte primitive par le refroidissement. L'addition d'acide chlorhydrique précipite une matière amorphe, d'un rouge cramoisi, soluble en violet dans la potasse, probablement un anhydride de la phtaléine de Link.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES A VINGT ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

BAEYER. — Recherches sur l'euxanthone. *Soc. chim.*, XII, 475.

BENEDIKT et JULIUS. — Sur la dirésorcine et la phtaléine. *Soc. chim.*, XLII, 650.

BOLLEY et MEISTER. — Sur la non-identité des acides rufimorique et carminique. *Soc. chim.*, II, 238.

CAVENTOU et PELLETIER. — Examen chimique de la cochenille et de sa matière colorante, la carmine. *Ann. chim. et phys.*, VIII, 250 (1818).

ERDMANN. — Acide euxanthique. *Journ. für prakt. Chem.*, XXXII, 290; XXXVII, 385.

FISCHER (E.). — Acide glucononique. *Monit. scient.*, 593, août 1893. — *Soc. chim.* [3], IX-X, 476.

FISCHER et PASSAMORE. — Sucres obtenus avec le mannose (*d*), plus riches que lui en carbone, et acides qui en dérivent. *Soc. chim.* [3], V, 701.

FRIDOLIN. — Acide chébulique. *Jahresb. für Chem.*, 1443 (1884).

GERHARDT. — Sur la formule de l'acide euxanthique. *C. rend. Trav. de chim.*, 245 (1846).

GRABOWSKI et HLASIWETZ. — Sur la composition de l'acide carminique. *Soc. chim.*, VIII, 437.

GUIGNET. — Action de la chaux sur l'acide carminique. *Soc. chim.*, XVIII, 145, 162.

HÖHN. — Acide ophéliaque. *Jahresb. für Chem.*, 771 (1869).

KOSTANECKI. — Transformation dans l'organisme animal de l'euxanthone en acide euxanthique. *Soc. chim.*, XLVII, 720.

LAURENT. — Sur l'acide euxanthique. *C. rend. Trav. de chim.*, 377 (1849).

Luckow. — Sur la recherche de l'alumine par l'acide carminique et sur quelques carminates. *Soc. chim.*, III, 130.
Nef. — Sur l'acide quinontétracarbonique. *Soc. chim.*, XLVII, 266.
Schaller. — Recherches sur la composition de l'acide carminique. *Soc. chim.*, II, 415.
Schützenberger. — Mémoire sur l'acide carminique et sur quelques-uns de ses dérivés. *Ann. chim. et phys.* [3], LIV, 52.
Weigelt. — Sur l'acide patellarique. *Soc. chim.*, XII, 416.
Wislicenus. — Sur l'éther phtalyldimalonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXLII, 80.
Zelinski. — Sur le chlorure de phtalate d'éthyle et sa réaction sur le malonate d'éthyle-sodium. *Soc. chim.*, XLVIII, 294.

ACIDES A VINGT-QUATRE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{24}$.

I. — Acide glycique.

Équiv... $C^{24}H^{22}O^{24}$.
Atom... $C^{12}H^{22}O^{12}$.

Il a été obtenu pour la première fois par Péligot en traitant le glucose ordinaire par la chaux. Mulder fait bouillir le sucre de canne avec de l'acide azotique étendu; Reichardt traite à chaud le glucose par l'eau de baryte; il prend également naissance, d'après Kawalier, lorsqu'on fait bouillir l'acide tannique avec la baryte.

Il est sous forme d'une masse huileuse, lorsqu'on le dessèche sous la cloche sulfurique; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Bouilli avec des acides étendus, il donne de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide apoglucique; les acides forts le changent en une matière humoïde.

D'après Reichardt, c'est un acide polybasique, donnant avec les bases des sels, qui sont pour la plupart hydratés.

II. — Acide maltobionique.

Équiv... $C^{24}H^{22}O^{24}$.
Atom... $C^{12}H^{22}O^{12}$.

On dissout le maltose dans sept fois son poids d'eau et on ajoute au soluté la même quantité de brome. Au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, on chasse l'excès de brome par un courant d'air, on sature par le carbonate d'argent et on décompose le sel argentique par l'hydrogène sulfuré; on filtre, on décolore la solution au noir, on l'évapore au tiers dans le vide et on précipite par l'acétate de plomb basique. Le sel plombique, après lavage, est mis

en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. En concentrant la liqueur filtrée, il reste un sirop à peine coloré, qu'on dissout dans l'alcool chaud à plusieurs reprises, en précipitant chaque fois la solution par l'éther (Fischer et J. Meyer).

L'acide maltobionique est sirupeux, très soluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Ses sels sont solubles dans l'eau et difficilement cristallisables.

Chauffé au bain-marie avec cinq fois son poids d'acide sulfurique à 50 pour 100, il se dédouble nettement en dextrose et en acide gluconique :

$$C^{24}H^{22}O^{24} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{14}.$$

Pour mettre ces deux corps en évidence, on traite le produit de la réaction par le carbonate de baryum, on concentre la liqueur filtrée et on y ajoute de l'alcool absolu ; le dextrose reste en solution et le gluconate de baryum se dépose. En répétant plusieurs fois cette opération, la séparation est complète. L'acide gluconique est caractérisé par son sel de calcium, et le dextrose par son osazone, sa forme cristalline et son pouvoir rotatoire.

III. — Acide lactobionique.

Équiv... $C^{24}H^{22}O^{24}$.
Atom... $C^{12}H^{22}O^{12}$.

Il se prépare au moyen du sucre de lait, qu'on oxyde par le brome, à la manière du maltose.

C'est un acide isomérique avec l'acide maltobionique et qui présente des propriétés analogues. Les acides étendus le dédoublent en galactose et acide gluconique.

La seule combinaison qui se rapproche des acides maltobionique et lactobionique est l'acide arabique, que les acides minéraux étendus dédoublent en arabinose et en acide arabonique ou en un acide très voisin (F. et M.).

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{24}$.

ACIDE ESCINIQUE.

Équiv... $C^{48}H^{40}O^{24}$.
Atom... $C^{24}H^{40}O^{12}$.

D'après Rochleder, l'acide escinique existe tout formé dans les cotylédons des marrons d'Inde, fait qui n'a pas été confirmé par Rosskastanie. Il prend

naissance, en même temps que l'acide propionique, lorsqu'on fait bouillir l'argyrescine avec une lessive de potasse :

$$C^{54}H^{42}O^{24} + 2\,KHO^2 = C^{48}H^{39}KO^{24} + C^6H^5KO^4.$$

L'aphrodescine, $C^{104}H^{82}O^{46}$, se dédouble d'une manière analogue avec production d'acide butyrique :

$$C^{104}H^{82}O^{46} + 3\,KHO^2 = 2\,C^{48}H^{39}KO^{24} + C^8H^7KO^4.$$

Précipité de ses sels, l'acide escinique est sous forme d'une masse gélatineuse, qui devient pulvérulente par la dessiccation. Bouilli avec une quantité d'alcool insuffisante pour le dissoudre, il devient en partie cristallin, tout en conservant la même composition. Traité à chaud par l'acide chlorhydrique, il se dédouble en sucre et en un nouveau corps, la télescine, $C^{36}H^{30}O^{14}$:

$$C^{48}H^{40}O^{24} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{36}H^{30}O^{14}.$$

L'acide escinique dissous dans l'alcool, ou mieux la télescine, bouilli avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à coloration rouge, éprouve un dédoublement plus profond : l'eau précipite de la liqueur acide des flocons d'*esgénine*, corps qui prend une coloration rouge, comme les acides de la bile, en présence du sucre et de l'acide sulfurique.

Le *sel de potassium*, $C^{48}H^{39}KO^{24} + C^{48}H^{40}O^{24}$, est en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* a pour formule $C^{48}H^{38}Ba^2O^{24}$.

Le *sel de plomb* est encore plus basique (Rochleder).

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{24}$.

ACIDE DE BARTOLI ET PAPASOGLI.

Équiv... $C^{22}H^6O^{14} + 5\,Aq.$
Atom... $C^{11}H^6O^7 + 2\frac{1}{2}H^2O.$

Acide mal déterminé, qui prend naissance, d'après Bartoli et Papasogli, lorsqu'on électrolyse avec des électrodes de charbon de l'acide azotique d'une densité de 1,36 à 1,40 ; ou encore, en traitant le mellogène par l'acide nitrique ou par l'hypochlorite de soude.

Il est sous forme d'une masse amorphe, d'apparence de gomme laque. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; ses solutions sont rouges, avec une fluorescence verte ; il est insoluble dans le chloroforme, la benzine et la ligroïne.

Chauffé à 100 degrés, il perd un équivalent d'eau et devient anhydre à 150 degrés; il fond à une température plus élevée. L'hypochlorite de soude l'oxyde et le convertit en acide mellithique.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^3Ba^3O^{14}$, est un précipité peu soluble dans l'eau.
Le *sel d'argent*, $C^{22}H^3Ag^3O^{14}$, est un précipité foncé, floconneux.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{24}$.

ACIDE GERVIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{24} + 2H^2O^2$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{12} + 2H^2O$.

Il a été signalé dès l'année 1820 par Pelletier et Caventou dans l'hellébore blanc (*Veratrum album*); mais ces chimistes l'avaient pris pour de l'acide gallique, dont il se rapproche d'ailleurs beaucoup, même par sa composition, car il ne diffère de la formule doublée de l'acide gallique que par une molécule d'hydrogène en moins et par deux molécules d'oxygène en plus:

$$2C^{14}H^6O^{10}H^2 + 2O^2 = C^{28}H^{10}O^{24}.$$

Pour le préparer, on épuise la racine d'hellébore blanc avec de l'eau, on concentre et on précipite par l'acétate de plomb. Après un repos prolongé, on lave le précipité à l'acide acétique et on le décompose par l'hydrogène sulfuré (Weppen).

Il est cristallin, peu soluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, insoluble dans la benzine, le sulfure de carbone et la ligroïne.

C'est un acide tétrabasique qui donne avec les bases des sels cristallisables, avec ou sans eau de cristallisation. Le *sel sodique*, par exemple, a pour formule :

$$C^{28}H^6Na^4O^{24} + 3H^2O^2,$$

tandis que ceux de *potassium* et d'*argent* cristallisent avec deux molécules d'eau seulement, celui de *strontium* avec une seule molécule, et celui de *calcium* avec six molécules d'eau (W.).

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{24}$.

ACIDE LUTÉIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{20}O^{24}$ (?).
Atom... $C^{20}H^{20}O^{12}$ (?).

D'après Höhn, cet acide encore mal connu existe dans les fleurs de l'*Euphorbia cyparissias.*

On épuise les feuilles avec de l'alcool à 60 degrés, on chasse l'alcool, et on ajoute au résidu de l'acétate de plomb, réactif qui fournit un précipité qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. On lave l'acide à l'éther et on le purifie par plusieurs cristallisations dans un mélange d'eau et d'alcool.

Il est en fines aiguilles, qui se subliment en flocons jaunes vers 220 degrés; il fond à 273-274 degrés. Il est soluble dans 11 000 parties d'eau à la température ordinaire et dans 3400 parties d'eau bouillante, dans 23,7 parties d'alcool absolu froid et dans 272 parties d'éther. Il réduit à chaud la liqueur de Fehling, ainsi que la solution d'argent et de mercure. Il est coloré en vert par le perchlorure de fer.

L'acide nitrique l'oxyde avec formation d'acide oxalique, tandis que l'acide sulfurique dilué est sans action sur lui. Fondu avec de la potasse caustique, il engendre de l'acide protocatéchique.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES A VINGT-QUATRE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

Fischer et Meyer. — Oxydation du sucre de lait : acide lactobionique. *Soc. chim.* [3], III, 144.
— Oxydation du maltose : acide maltobionique. *Ibid.* [3], IV, 520.
Höhn. — Sur l'acide lutéique. *Jahresb. für Chem.*, 872 (1870).
Péligot. — Recherches sur la nature et les propriétés des sucres. *Ann. chim. et phys.*, LXVII, 113.
Pelletier et Caventou. — Examen chimique des Colchicacées, l'hellébore blanc, la cévadille et le colchique d'automne. *Ann. chim. et phys.*, XIV, 69 (1820).
Rochleder. — Recherches sur les marrons d'Inde : acide escinique. *Bull. Soc. chim.*, 219 (1863).
Weppen. — Sur les sels de l'acide gervique. *Soc. chim.*, XX, 469

ACIDES A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS D'OXYGÈNE

Il existe un grand nombre d'acides organiques mal connus, à équivalents d'oxygène élevés, et dont les fonctions chimiques sont imparfaitement déterminées. Nous allons seulement en signaler quelques-uns.

ACIDES LACTOSO ET MALTOSO-CARBONIQUES.

Équiv... $C^{26}H^{24}O^{26}$.
Atom... $C^{13}H^{24}O^{13}$.

Ils ont été obtenus par Reinbrecht en fixant sur le sucre de lait et le maltose les éléments de l'acide cyanhydrique, d'après la méthode de Fischer, et en saponifiant les nitriles à la manière ordinaire.

Ils sont tous deux amorphes, très solubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool; ils ne réduisent pas la liqueur de Fehling.

Les *sels de calcium*, $C^{26}H^{23}CaO^{26}$, se dédoublent par hydratation en acide α-glucoheptonique, $C^{14}H^{14}O^{16}$, sans acide β, et en galactose ou glucose:

$$C^{26}H^{24}O^{26} + H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^{16} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

ACIDE AMYGDALIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{28}O^{26}$.
Atom... $C^{20}H^{28}O^{13} = (OH)^2.C^{12}H^{14}O^4.C^7H^6.CO^2H$.

L'amygdaline, $C^{40}H^{27}AzO^{22}$, se dissout à froid dans l'eau de baryte, sans éprouver d'altération. A l'ébullition, à l'abri de l'air, il se dégage de l'ammoniaque pure; au contact de l'air, il se forme un léger dépôt de carbonate de baryum; on chauffe tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, c'est-à-dire pendant douze à quinze minutes. En faisant alors passer à travers la liqueur encore chaude un courant de gaz carbonique, l'excès de baryte est précipité et la

liqueur neutre ne renferme que de l'amygdalate de baryum. A l'évaporation, il reste une masse gommeuse, qui perd de l'eau à 140 degrés, et peut être chauffée jusqu'à 190 degrés sans éprouver d'autre altération. Il reste finalement une poudre blanche, hygroscopique, ayant l'aspect de la porcelaine (Liebig et Wöhler).

L'acide libre s'obtient aisément en précipitant avec précaution la solution barytique par l'acide sulfurique étendu. C'est un liquide faiblement acide qui, au bain-marie, se réduit en sirop et finalement en une masse gommeuse; sous la cloche sulfurique, on observe des traces de cristallisation.

L'acide amygdalique attire rapidement l'humidité de l'air et se liquéfie. Il est insoluble dans l'alcool absolu, même à froid, et dans l'éther, faiblement soluble dans l'alcool ordinaire.

Sa solution aqueuse n'éprouve point d'altération lorsqu'on le fait bouillir avec du peroxyde de maganèse; mais, en présence d'un peu d'acide sulfurique, il y a production de gaz carbonique, d'acide formique et d'essence d'amandes amères.

Les amygdalates sont gommeux pour la plupart et généralement solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{40}H^{26}Ba^{2}O^{26}$ (à 190 degrés), est sous forme d'une poudre blanche, hygroscopique (Schiff).

Le *sel de plomb* s'obtient en ajoutant de l'acétate de plomb, additionné d'ammoniaque, dans un soluté d'amygdalate alcalin. Il est légèrement soluble dans l'eau (L. et W.).

Le *dérivé tétracétylé*, $4C^{4}H^{2}O^{2}(C^{40}H^{28}O^{26}) + H^{2}O^{2}$, en atomes :

$$C^{28}H^{36}O^{17} + H^{2}O = C^{20}H^{24}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{13} + H^{2}O,$$

résulte de l'action de l'anhydride acétique sur l'acide libre, à une température de 70-90 degrés.

Masse blanche, feuilletée, vitreuse, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther (S.).

Le *dérivé heptacétylé*, $7C^{4}H^{2}O^{2}(C^{40}H^{28}O^{26})$, en atomes :

$$C^{34}H^{42}O^{20} = C^{20}H^{21}(C^{2}H^{3}O)^{7}O^{13},$$

se prépare à l'ébullition dans les mêmes conditions.

Poudre farineuse, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool (S.).

A côté de l'acide amygdalique, on place d'autres acides auxquels on attribue vingt-six équivalents d'oxygène et qui dérivent de divers glucosides, tels que les suivants :

L'*acide granato-tannique*, $C^{40}H^{16}O^{26}$, dérivé de la jalapine, glucoside contenu dans le jalap et la scammonée ;

L'*acide humulo-tannique*, $C^{50}H^{24}O^{26}$, dérivé du houblon ;

L'*acide* $C^{56}H^{50}O^{26}$, dérivé de la jalapine ;

L'*acide thuyétique*, $C^{56}H^{22}O^{26}$, dérivé d'un glucoside, la thuyétine (Kawalier), contenue dans le *Thuya occidentalis*.

On admet vingt-huit, trente-deux, trente-quatre équivalents d'oxygène dans les composés suivants :

L'*acide rhéo-tannique*, $C^{54}H^{26}O^{28}$;

L'*acide carmufellique*, $C^{24}H^{20}O^{32}$ (?), qui prend naissance, d'après Danton et Muspratt, en même temps que l'acide oxalique, lorsqu'on oxyde l'extrait aqueux de girofle par l'acide azotique ;

L'*acide tampicique*, $C^{68}H^{60}O^{34}$, dérivé de la tampicine par hydratation (Hambury) ;

L'*acide paracotoïque*, $C^{38}H^{14}O^{34}$ (voy. *Cotoïne*) ;

L'*acide turpéthique*, $C^{68}H^{60}O^{36}$, dérivant d'un principe résineux, la turpéthine, contenue dans l'*Ipomea turpethum* (Convolvulacées) (Spirgatis).

On dissout la résine à chaud dans l'eau de baryte, on élimine la baryte par l'acide sulfurique étendu, et l'excès de ce dernier par l'hydrate de plomb ; on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et on évapore au bain-marie.

L'acide turpéthique est une masse jaunâtre, très acide, très soluble dans l'eau. Il donne avec la baryte un *sel acide*, $C^{68}H^{59}BaO^{36}$, et un *sel neutre*, $C^{68}H^{58}Ba^2O^{36}$ (S.).

BIBLIOGRAPHIE

HAMBURY. — Sur le jalap de Tampico : tampicine et acide tampicique. *Pharm. Journ.*, XI, 848 (1870).

KAWALIER. — Sur le thuyène et l'acide thuyétique. *Rép. de chim. pure*, 361 (1859).

LIEBIG et WÖHLER. — Sur la formation de l'essence d'amandes amères : acide amygdalique. *Ann. chim. et phys.*, LXIV, 185 (1837).

REINBRECHT. — Sur les acides lactoso et maltoso-carboniques. *Soc. chim.* [3], IX-X, 1035.

SPIRGATIS. — Sur la jalapine, principe résineux du Jalap fusiforme. *Rép. de chim. pure*, III 364 (1861).

— Sur la racine d'*Ipomæ turpethum*. *Soc. chim.*, II, 382 ; VII, 359.

STEVENSON. — Recherches sur la jalapine. *Chem. Soc.*, II, 717 (1880).

ACIDES NON CLASSÉS.

ACIDE CHÉBULIQUE.

Équiv... $C^{56}H^{24}O^{38} + H^2O^2$ (?).
Atom... $C^{28}H^{24}O^{19} + H^2O$.

L'acide chébulique s'extrait des fruits du *Terminalia chebula* par la méthode indiquée par Fridolin en 1884 : on fait avec de l'alcool à 90 degrés un extrait qu'on reprend par de l'eau chaude; on additionne cette solution d'eau froide, tant qu'il se fait un précipité; on laisse déposer, on filtre et on précipite par le sel marin. Pour le purifier, on le reprend par l'eau tiède et on lave la solution à l'éther acétique pour enlever le tanin (Adolphi).

L'acide chébulique est en cristaux blancs, solubles dans 1479 parties d'eau froide, dans 110 parties d'éther ordinaire, 26 parties d'éther acétique, et 5 parties d'alcool à 50 degrés; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu et dans l'acétone, insoluble dans la benzine, la nitrobenzine et l'acide acétique. Séché à 100-110 degrés, il se ramollit vers 200 degrés et fond à 205 degrés. Il est dextrogyre.

Traité en solution alcoolique par le gaz chlorhydrique, il se décompose en acide gallique et en un autre corps de la nature des tanins. Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il fournit de l'acide gallique.

Traité par le chlorure de benzoyle, en présence de la soude, il fournit un *dérivé tétrabenzoylé*, $4C^{14}H^{4}O^2(C^{56}H^{24}O^{38})$, corps jaune, amorphe, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau.

En présence du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate sodique, il donne naissance à un dérivé amorphe, rouge brique, fusible à 142 degrés, soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{56}H^{23}BaO^{38}$, est amorphe, insoluble dans l'eau. Il en est de même du *sel de strontium*.

Le *sel de zinc* a pour formule :

$$C^{56}H^{23}ZnO^{38} + ZnO.$$

L'acide chébulique donne dans les solutions des sels d'alcaloïdes des précipités solubles dans l'alcool, à la manière du tanin. La combinaison avec la cinchonine est amorphe et répond à la formule

$$C^{38}H^{22}Az^2O^2.2C^{56}H^{24}O^{38}.$$

ACIDE FISCIQUE.

On le rencontre, d'après Paterno, dans un lichen, le *Fiscia parietina*.

On fait un extrait alcoolique, qu'on épuise par l'éther et qu'on reprend par la benzine bouillante ; ce dernier dissolvant le laisse déposer en petits cristaux rouge brun, qu'on reprend par une lessive alcaline pour les précipiter ensuite par l'acide chlorhydrique ; on achève la purification par une cristallisation dans l'alcool.

Il est en aiguilles jaune serin, fusibles vers 204 degrés. Il se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge, à la manière de l'acide chrysophanique, dont il se rapproche par ses propriétés. Distillé avec la poudre de zinc, il fournit un carbure d'hydrogène, qui n'est ni de l'anthracène, ni du méthylanthracène (P.).

ACIDE LUPULIQUE.

En 1863, Lermer a isolé du houblon un acide cristallisé, amer, auquel il a attribué la formule $C^{64}H^{50}O^{14}$; il est insoluble dans l'eau et sa solution alcoolique est fort amère; abandonné à l'air, il s'oxyde et finit par se résinifier.

Bungener, qui a repris l'étude de ce corps, indique le mode de préparation suivant :

On verse sur la lupuline de l'éther de pétrole léger pour avoir une bouillie assez fluide qu'on abandonne pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps; on sépare le liquide et on répète deux ou trois fois ce traitement, jusqu'à épuisement complet; on réunit les liquides, on les évapore dans un ballon, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un liquide épais, coloré, qui se prend par le refroidissement en un gâteau cristallin. On le lave à la trompe avec un peu de ligroïne, de manière à obtenir une masse cristalline, à peine colorée, qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool et dans la ligroïne. Il est bon d'éviter autant que possible l'action de l'air, car le produit s'oxyde facilement et devient amorphe.

L'acide lupulique est en beaux cristaux prismatiques, incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme; la solution dans l'éther de pétrole jaunit rapidement à l'air et ne contient bientôt plus que le produit d'oxydation résineux. Il fond à 92-93 degrés.

Abandonné à l'air, il jaunit, se résinifie et dégage une odeur désagréable rappelant celle de l'acide valérianique. Si l'acide pur est insoluble dans l'eau, et partant insipide, son produit d'oxydation est légèrement soluble et communique à l'eau une amertume intense.

La plupart des sels de l'acide lupulique, qui paraît être bibasique, ne sont pas cristallisables. Ceux de potassium et de sodium sont solubles dans l'eau. Avec les sels de calcium, de baryum, de plomb, etc., on obtient des combi-

naisons insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le sel d'argent n'a pu être préparé, l'acide lupulique réduisant le nitrate d'argent, surtout en présence de l'ammoniaque.

Le *sel de baryum*, $C^{100}H^{70}Cu^{2}O^{16}$ (?), se prépare en agitant une solution de l'acide dans l'éther avec nne solution aqueuse d'acétate de cuivre; il se dépose peu à peu sous forme d'une poudre cristalline, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther chaud; il cristallise bien dans un mélange d'alcool et d'éther, qui l'abandonne en petits cristaux verts.

ACIDE PHYLLIQUE.

Équiv... $C^{72}H^{64}O^{16}$.
Atom ... $C^{36}H^{64}O^{8}$ (?).

Signalé par Bougarel dans les feuilles de certaines Rosacées, notamment celles du laurier-cerise.

On fait avec les feuilles un extrait alcoolique, qu'on reprend par l'éther. Celui-ci laisse à l'évaporation de petits grains amorphes, peu colorés, souillés d'un liquide huileux, qu'on enlève par l'eau bouillante. Après plusieurs traitements par l'éther, on obtient finalement une poudre fine, inodore et insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, les essences et les corps gras; la solution alcoolique est dextrogyre

Cet acide, qui est probablement un mélange, fume vers 170 degrés; au-dessus de cette température, il se dégage des fumées blanches, odorantes, qu'on peut condenser en gouttelettes huileuses, puis des produits empyreumatiques.

Il se dissout lentement dans les lessives alcalines pour former des combinaisons cristallisées (B.).

ACIDE PHYTOLACCIQUE.

D'après Terreil, l'acide phytolaccique, uni à la potasse, existe dans les fruits du *Phytolacca Kœmpferii* et dans ceux du *F. decandra*.

On fait avec les baies et de l'alcool à 45 degrés un extrait alcoolique, qu'on reprend par de l'alcool à 90 degrés, on évapore et on dissout l'extrait sirupeux dans l'eau. La solution acide est d'abord additionnée de quelques gouttes d'acétate neutre de plomb po r précipiter un peu de matière colorante, puis d'acétate basique de plomb; on décompose le sel plombique bien lavé par l'hydrogène sulfuré et on évapore.

L'acide phytolaccique est incristallisable; il présente l'apparence d'un vernis gommeux, transparent, non déliquescent; il est très soluble dans l'eau et l'alcool concentré, à peine dans l'éther. La dissolution aqueuse, qui est très acide, peut être portée à l'ébullition sans altération; mais, en présence d'un acide minéral, il se dépose une masse gélatineuse, insoluble dans l'eau.

L'acide libre, en solution aqueuse, ne précipite pas par les sels de chaux, de

baryte et d'argent, ni par l'acétate neutre de plomb. Saturée par l'ammoniaque, cette solution donne avec l'azotate d'argent un précipité jaunâtre, soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique; elle ne précipite pas les sels de chaux et ne donne un précipité avec le chlorure de baryum qu'en présence d'un excès d'ammoniaque.

Les *phytolaccates alcalins* sont incristallisables. Ils sont neutres ou acides.
Le *phytolaccate acide de potassium* existe naturellement dans les fruits des Phytolacca.
Le *sel de plomb* contient 44,55 pour 100 de plomb métallique (T.).

ACIDE PSOROMIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^{18}$ ou $C^{40}H^{16}O^{20}$ (?).
Atom... $C^{20}H^{14}O^{9}$ ou $C^{20}H^{16}O^{10}$.

Le *Psoroma crassa* var. *cœspitosa* de Schaer est un lichen assez rare, qu'on rencontre en Sicile. Il renferme un acide que G. Spica isole ainsi qu'il suit :

On épuise à chaud ce lichen par l'éther, qui abandonne par le refroidissement une substance jaune, cristalline. Ce corps est un mélange d'acide usnique et d'acide psoronique. On traite le produit brut par la benzine, qui ne dissout que l'acide usnique, et on purifie le résidu insoluble par cristallisation dans l'alcool.

L'acide psoromique est en belles aiguilles, soyeuses, légèrement solubles dans l'eau, l'alcool, les alcalis et leurs carbonates, les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique. Il fond à 263-264 degrés en se décomposant; il commence déjà à se sublimer un peu au-dessus de 200 degrés.

Il résiste à l'action de l'eau à 150 degrés; vers 200 degrés, il est décomposé et donne naissance à une matière brune, que le chlorure ferrique colore en vert foncé.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, floconneux, qu'on obtient en traitant une solution alcoolique de l'acide par le nitrate d'argent. L'analyse conduit à la formule $C^{40}H^{15}AgO^{20}$.

ACIDE RHIZOPOGONIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{18}O^{4}$ ou $C^{40}H^{26}O^{6}$ (?).
Atom... $C^{14}H^{18}O^{2}$ ou $C^{20}H^{26}O^{3}$ (?).

Hartsen a signalé la présence d'un principe cristallisable dans une sorte de truffe sauvage qu'on trouve en Provence, le *Rhizopogon provençal*. On l'extrait au moyen de l'alcool et de l'éther (Oudemans).

Il est sous forme d'aiguilles rouges, insolubles dans l'eau, solubles dans les dissolvants usuels. Il fond à 127 degrés. Il se dissout dans les alcalis avec une couleur violette intense. Les combinaisons qu'il forme avec les alcalis sont décomposées par l'eau bouillante.

Le *sel de potassium* est en cristaux violet foncé, microscopiques (O.).

BIBLIOGRAPHIE

Adolphi. — Contribution à l'étude de l'acide chébulique. *Soc. chim.*, IX-X, 765.

Bougarel. — Acide phyllique. *Soc. chim.*, XXVIII, 148.

Bungener. — Sur les principes amers du houblon : acide lupulique. *Soc. chim.*, XLV, 487.

Lermer. — Recherches sur le principe amer du houblon et préparation de ce principe à l'état cristallin. *Rép. de chim. appl.*, V, 455 (1863).

Oudemans. — Acide rhizopogonique. *Soc. chim.*, XLIII, 85.

Spica (G.). — Acide contenu dans le *Psoroma crassa*. *Soc. chim.*, XXXVIII, 665.

Terreil. — Sur l'acide phytolaccique. *Soc. chim.*, XXXIV, 676.

ADDITIONS

Recherches sur l'acide isosaccharique.

Équiv... $C^{12}H^8O^{14}$.

$$\text{Atom...}\quad C^6H^8O^7 = \begin{array}{l} \text{OH.HC} - \text{CHOH} \\ \quad\;\, | \qquad\quad\; | \\ HO^2C.HC \quad\; CH.CO^2H \\ \qquad\quad \diagdown \;\; \diagup \\ \qquad\qquad O. \end{array}$$

L'acide isosaccharique a été obtenu en 1885 par Tiemann en oxydant par l'acide nitrique le chlorhydrate de glucosamine préparé d'après le procédé de Ledderhose, au moyen de l'acide chlorhydrique et des carapaces de homard. D'après l'analyse de ses sels, Tiemann lui avait attribué la formule $C^{12}H^{10}O^{16}$, et l'avait considéré comme un acide tétroxyadipique, par suite de sa transformation par réduction en acide adipique normal. Toutefois, il ne fournit ni acide lactonique, ni dilactone. Cela tient à ce que l'acide isosaccharique cristallisé, fusible à 185 degrés, répond à la formule $C^{12}H^8O^{14}$, l'acide tétraoxyadipique hypothétique, correspondant à l'acide isosaccharique, étant un acide norisosaccharique. Il est à noter que l'acide isosaccharique n'est pas le dérivé lactonique de ce dernier, car il est bibasique : sa solution aqueuse, préparée à froid, exige pour la saturation deux molécules d'alcali.

Pour préparer l'acide isosaccharique, on purifie le chlorhydrate de glucosamine par cristallisation dans l'alcool étendu pour enlever le sulfate de chaux qui l'accompagne ; on dissout alors 30 grammes de sel dans 82 centimètres cubes d'acide azotique, d'une densité de 1,20, et on chauffe au bain-marie, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes ; on ajoute encore 40 centimètres cubes d'acide et on évapore en consistance sirupeuse. On dissout ce sirop dans 500 centimètres cubes d'eau, on sature par la chaux, on enlève l'excès d'alcali par un courant de gaz carbonique, on filtre et on décolore au noir lavé. A l'évaporation spontanée, il se dépose un sel calcique, qui représente le tiers du poids du chlorhydrate de glucosamine employé.

On peut aussi prendre pour point de départ la chitine qu'on obtient simplement en traitant à froid la carapace de homard par l'acide chlorhydrique. Dans les deux cas, le produit est une poudre cristalline, blanche, peu soluble dans l'eau, donnant facilement des solutions sursaturées, qu'on purifie par cristallisation et lavage ménagé des cristaux à l'eau froide.

Pour en isoler l'acide libre, on peut pulvériser la masse calcaire, déterminer

sa teneur en chaux, dissoudre dans l'eau et traiter la solution par une quantité calculée d'acide oxalique ; mais la solution contient ordinairement des traces d'acide oxalique et de chaux. Il est préférable de faire bouillir les sels calcaires pendant un quart d'heure avec de l'eau et une quantité insuffisante d'acide oxalique; on évapore après filtration, on reprend le résidu par l'eau, on ajoute quatre volumes d'alcool et quelques gouttes d'acide oxalique, on chauffe à 60-70 degrés, on filtre, on chasse l'alcool et on fait cristalliser par évaporation.

On obtient finalement des cristaux fusibles à 185 degrés, ayant pour pouvoir dextrogyre :

$$[\alpha] = 46°,12 \text{ (à 19 degrés)}.$$

L'acide isosaccharique, comme l'acide norisosaccharique, présente le phénomène de la birotation (Tiemann, *Soc. ch.* [3], t. XI-XII, p. 530).

C'est le dérivé dihydroxylé d'un acide tétrahydrofurfurane-αα-dicarbonique.

ACIDE NORISOSACCHARIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{16}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{8}$.

La glucosamine est transformée par l'acide azoteux en un sucre, le *chitose*, que le brome transforme par oxydation en un acide monobasique, l'*acide chitonique*, $C^{12}H^{12}O^{14}$; ce dernier, oxydé par l'acide nitrique, devrait donner un acide tétroxyadipique ou norisosaccharique, $C^{12}H^{10}O^{16}$, tandis qu'on n'obtient en réalité que de l'acide isosaccharique, $C^{12}H^{8}O^{14}$; on en conclut que l'acide normal se transforme dans ce dernier avec la plus grande facilité, par perte d'une molécule d'eau, perte qui doit s'effectuer aux dépens des oxhydryles alcooliques, puisque ce dérivé reste bibasique, comme son générateur.

Toutefois, la plupart des dérivés préparés en partant de l'acide isosaccharique, et renfermant une molécule d'eau de plus que s'ils dérivaient de cet acide, doivent être considérés comme des dérivés norisosacchariques. Tels sont le norisosaccharate diéthylique, le dérivé tétracétylé et l'acide diacétylisosaccharique ; ces composés se changent avec la plus grande facilité, le premier et le troisième en perdant de l'eau, en dérivés isosacchariques.

Le *norisosaccharate acide de potassium*, $C^{12}H^{9}KO^{16} + Aq$, s'obtient en traitant par la potasse diluée une solution titrée d'acide isosaccharique. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés; mais, en continuant à chauffer à cette température, l'élimination d'eau continue.

Le *sel neutre*, $C^{12}H^{8}K^{2}O^{16}$, préparé par saturation, est une masse déliquescente, qui perd à 100 degrés une molécule d'eau, et répond alors à la formule d'un isosaccharate neutre, $C^{12}H^{6}K^{2}O^{14}$.

Le *norisosaccharate acide d'ammonium* ne peut être préparé à l'état de pureté, parce qu'il se forme en même temps du *sel neutre*. Ce dernier,

qui répond à la formule $C^{12}H^{8}(AzH^{4})^{2}O^{16}$, se change à 100 degrés en isosaccharate.

Tiemann a décrit les norisosaccharates de *calcium*, de *strontium*, de *baryum*, de *magnésium*, de *zinc*, de *cuivre*, de *plomb* et d'*argent*. Il indique les conditions dans lesquelles ces corps se transforment en isosaccharates.

Le *norisosaccharate de plomb*, qui est caractéristique, prend naissance lorsqu'on traite une solution bouillante d'acide isosaccharique ou de norisosaccharate de calcium par l'acétate de plomb. Il est en aiguilles qui retiennent énergiquement un peu des autres sels présents dans la liqueur, circonstance qui empêche de le purifier complètement. Il répond à la formule

$$C^{12}H^{8}Pb^{2}O^{16} + H^{2}O^{2}.$$

Il perd à 100 degrés son eau de cristallisation, et, en outre, une molécule d'eau de constitution pour se convertir en isosaccharate.

L'*isosaccharate plombique*, $C^{12}H^{6}Pb^{2}O^{14}$, s'obtient directement en beaux cristaux lorsqu'on traite une solution assez concentrée et chaude d'acide isosaccharique par l'acétate de plomb, jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité persistant (Tiemann, *loc. cit.*, p. 535).

ACIDE CHITONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{12}O^{14}$.
Atom... $C^{6}H^{12}O^{7}$.

Ledderhose a vu que l'acide azoteux transforme la glucosamine en un sucre non fermentescible, le *chitose*, $C^{12}H^{12}O^{12}$; d'autre part, Tiemann a démontré que l'oxydation de la glucosamine engendre de l'acide isosaccharique, acide bibasique auquel doit correspondre un acide monobasique, $C^{12}H^{12}O^{14}$; ce dernier corps a été préparé par E. Fischer et Tiemann.

On traite une solution refroidie de 50 grammes de chlorhydrate de glucosamine dans 250 grammes d'eau par du nitrite d'argent récemment précipité, jusqu'à ce que la liqueur renferme de l'argent en dissolution ; on précipite exactement le métal par l'acide chlorhydrique, et, après six heures de repos, on chauffe au bain-marie pour terminer la réaction. La liqueur, qui renferme le chitose, un peu de glucosamine et quelques produits secondaires, est amenée par concentration à 400 centimètres cubes, puis additionnée à froid de 100 grammes de brome. Après vingt-quatre heures, on chasse le brome libre, on précipite l'acide bromhydrique par le carbonate de plomb, le reste du brome par l'oxyde d'argent, le plomb et l'argent par l'hydrogène sulfuré ; la liqueur bouillante est additionnée d'un excès de carbonate de chaux, on concentre la liqueur filtrée ; le sel calcique, qui cristallise par le refroidissement, est lavé avec un peu d'eau froide. Le rendement est de 38 pour 100 du chlorhydrate de glucosamine.

L'acide libre, qu'on obtient en décomposant le sel de calcium par l'acide

oxalique, est un sirop incristallisable, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, formé de 2 parties d'acide et 1 partie de lactone. Il est dextrogyre :

$$[\alpha]_D = +44°,5 \text{ (à 20 degrés).}$$

Il se distingue de tous ses isomères en ce qu'il ne précipite pas le sous-acétate de plomb.

A l'état sirupeux, il s'oxyde lentement et se transforme en acide isosaccharique lorsqu'on le chauffe au bain-marie avec quatre fois son poids d'acide azotique d'un densité de 1,20. Si la masse brunit à l'évaporation, on ajoute un peu d'acide azotique et on recommence l'opération. Le tout se prend alors en une masse cristalline, mélange d'acides isosaccharique et oxalique ; on enlève ce dernier en reprenant le tout par un mélange d'alcool et d'éther ; on peut aussi passer par le sel de calcium.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{11}CaO^{14}$, est caractéristique. Il est très soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne en lamelles quadrangulaires, solubles dans 12 parties d'eau à 20 degrés. Il est dextrogyre :

$$[\alpha]_D = +32°,8 \text{ (à 19 degrés).}$$

ACIDE CHITAMIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{13}AzO^{13}$.
Atom... $C^6H^{13}AzO^6$.

On le prépare en abandonnant à la température ordinaire 50 grammes de bromhydrate de glucosamine, dissous dans 500 centimètres cubes d'eau, avec 100 grammes de brome ; on agite de temps en temps, en ajoutant du brome, tant qu'il y a absorption. Au bout de deux ou trois semaines, on chasse le brome libre ; par le refroidissement, il se dépose du bromhydrate de glucosamine, qu'on sépare par filtration. Réduite à 500 centimètres cubes, la liqueur est agitée avec du carbonate de plomb et ensuite avec de l'oxyde d'argent. En précipitant la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, l'acide chitamique se dépose par concentration.

Il cristallise en lamelles ou en aiguilles incolores, qui se charbonnent au-dessus de 250 degrés, sans entrer en fusion. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'eau froide, insoluble dans l'éther. Il est légèrement dextrogyre :

$$[\alpha]_D = +1°,5 \text{ (environ).}$$

Chauffé en tubes isolés à 100 degrés, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe, il donne un produit de réduction, $C^{12}H^{13}AzO^6$, corps cristallisable, qui paraît être un acide amido-oxycaproïque.

ACIDE CHITARIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^6H^{10}O^6$.

On dissout 10 grammes d'acide chitamique dans 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal, on refroidit à la glace et on ajoute peu à peu 10 grammes de nitrite d'argent. Il reste un peu d'argent dissous, qu'on précipite par un léger excès d'acide chlorhydrique; on évapore dans le vide, au-dessous de 45 degrés. Le résidu est repris par l'eau, bouilli avec de la craie, décoloré au noir et concentré. Il se dépose, au bout de quelques jours, des cristaux qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

L'acide libre, isolé du sel de calcium, est dextrogyre, difficilement cristallisable.

Oxydé à chaud par l'acide nitrique, il fournit un acide dont le sel calcique est cristallisable et peu soluble dans l'eau, sans doute un isosaccharate ou un isomère.

Le *chitarate de calcium*, $C^{12}H^9CaO^{12} + 2H^2O^2$, perd son eau de cristallisation à 140 degrés. Il est insoluble dans l'alcool absolu (E. Fischer et Tiemann, *loc. cit.*, p. 538).

FIN

TABLE DES MATIÈRES

ACIDES ORGANIQUES A FONCTION COMPLEXE

ACIDES A HUIT ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

CHAPITRE PREMIER

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^8$.

I

ACIDE GLYOXYLIQUE.

II

ACIDES $C^6H^6O^8$.

III

ACIDES DIOXYBUTYRIQUES.

IV

ACIDES DIOXYVALÉRIANIQUES.

V

ACIDES $C^{12}H^{12}O^8$.

VI

ACIDES $C^{14}H^{14}O^8$.

VII

ACIDES $C^{16}H^{16}O^8$.

VIII

ACIDES $C^{32}H^{32}O^8$.

IX

ACIDES $C^{36}H^{36}O^{8}$.

X

ACIDES $C^{44}H^{44}O^{8}$.

CHAPITRE II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{8}$ ET $C^{2n}H^{2n-4}O^{8}$.

I

II

ACIDES $C^{10}H^{6}O^{8}$.

III

ACIDES $C^{12}H^{8}O^{8}$.

IV

ACIDES $C^{14}H^{10}O^{8}$.

V

ACIDES $C^{16}H^{12}O^{8}$.

VI

ACIDES $C^{18}H^{14}O^{8}$.

VII

ACIDES $C^{20}H^{16}O^{8}$.

VIII

ACIDES $C^{24}H^{20}O^{8}$.

CHAPITRE III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{8}$ ET $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$.

I. — **Acides** $C^{12}H^{4}O^{8}$.

II. — Acides $C^{14}H^{6}O^{8}$.

III

ACIDES $C^{16}H^8O^8$.

IV

ACIDES $C^{18}H^{10}O^8$.

V

ACIDES $C^{20}H^{12}O^{8}$.

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I. — Acides $C^{22}H^{14}O^{8}$.

II. — Acides $C^{24}H^{16}O^{8}$.

III. — Acides $C^{30}H^{22}O^{8}$.

CHAPITRE IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{16}H^{6}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{18}H^{8}O^{8}$.

III

ACIDES $C^{20}H^{10}O^8$.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{8}$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I. — Acides $C^{22}H^{12}O^{8}$.

II. — Acides $C^{30}H^{20}O^{8}$.

III. — Acides $C^{50}H^{40}O^{8}$.

IV. — Acides $C^{54}H^{44}O^{8}$.

CHAPITRE V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{8}$.

I

ACIDES $C^{18}H^{6}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{20}H^{8}O^{8}$.

III

ACIDES $C^{22}H^{10}O^{8}$.

IV

ACIDES $C^{24}H^{12}O^{8}$.

V

ACIDES $C^{50}H^{38}O^{8}$.

CHAPITRE VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{8}$

I

ACIDES $C^{20}H^{6}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{22}H^{8}O^{8}$.

III

ACIDES $C^{24}H^{10}O^8$.

IV

ACIDES $C^{20}H^{12}O^8$.

V

ACIDES $C^{60}H^{46}O^8$.

VI

ACIDES $C^{70}H^{56}O^8$.

CHAPITRE VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^8$.

CHAPITRE VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^8$.

I

ACIDES $C^{28}H^{10}O^8$.

II

ACIDES $C^{38}H^{12}O^{8}$.

III

ACIDES $C^{38}H^{20}O^{8}$.

CHAPITRE IX

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{8}$.

I

ACIDES $C^{28}H^{8}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{30}H^{10}O^{8}$.

III

ACIDES $C^{32}H^{12}O^{8}$.

IV

ACIDES $C^{34}H^{14}O^{8}$.

V

ACIDES $C^{36}H^{16}O^{8}$.

VI

ACIDES $C^{38}H^{18}O^{8}$.

CHAPITRE X

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{8}$.

I

ACIDES $C^{30}H^{8}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{32}H^{10}O^{8}$.

III

ACIDES $C^{34}H^{12}O^{8}$.

IV

ACIDES $C^{36}H^{14}O^{8}$.

CHAPITRE XI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^{8}$.

I

ACIDES $C^{36}H^{12}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{40}H^{16}O^8$.

III

ACIDES $C^{44}H^{20}O^8$.

CHAPITRE XII

ACIDES PAUVRES EN HYDROGÈNE

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^8$.

Acides $C^{40}H^{14}O^8$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-28}O^8$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-32}O^8$.

ACIDES A DIX ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

CHAPITRE PREMIER

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{10}$.

CHAPITRE II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{10}$.

I

ACIDES $C^6H^4O^{10}$.

II

ACIDES $C^8H^6O^{10}$.

III

ACIDES $C^{10}H^{8}O^{10}$.

IV

ACIDES $C^{12}H^{10}O^{10}$.

V

ACIDES $C^{14}H^{12}O^{10}$.

VI

ACIDES $C^{16}H^{14}O^{10}$.

VII

ACIDES $C^{22}H^{20}O^{10}$.

VIII

ACIDES $C^{24}H^{22}O^{10}$.

IX

ACIDES $C^{32}H^{30}O^{10}$.

X

ACIDES $C^{36}H^{34}O^{10}$.

CHAPITRE III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{8}H^{4}O^{10}$.

II

ACIDES $C^{10}H^{6}O^{10}$.

III

ACIDES $C^{12}H^{8}O^{10}$.

IV

ACIDES $C^{14}H^{10}O^{10}$.

V

ACIDES $C^{16}H^{12}O^{10}$.

VI

ACIDES $C^{18}H^{14}O^{10}$.

VII

ACIDES $C^{20}H^{16}O^{10}$.

VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{10}$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

CHAPITRE IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{10}H^{4}O^{10}$.

II

III

ACIDES $C^{14}H^{8}O^{10}$.

IV

ACIDES $C^{16}H^{6}O^{8}$.

V

ACIDES $C^{18}H^{12}O^{10}$.

VI

ACIDES $C^{22}H^{16}O^{10}$.

VII

ACIDES $C^{72}H^{66}O^{10}$.

CHAPITRE V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{10}H^{2}O^{10}$.

II

ACIDES $C^{12}H^{4}O^{10}$.

III

ACIDES $C^{14}H^{6}O^{10}$.

IV

ACIDES $C^{16}H^{8}O^{10}$.

V

ACIDES $C^{18}H^{10}O^{10}$.

VI

ACIDES $C^{20}H^{12}O^{10}$.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

CHAPITRE VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{16}H^{6}O^{10}$.

II

ACIDES $C^{18}H^{8}O^{10}$.

III

ACIDES $C^{20}H^{10}O^{10}$.

IV

ACIDES $C^{22}H^{12}O^{12}$.

V

ACIDES $C^{24}H^{14}O^{10}$.

VI

ACIDES $C^{28}H^{18}O^{10}$.

VII

ACIDES $C^{32}H^{22}O^{10}$.

CHAPITRE VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{16}H^{4}O^{10}$.

II

ACIDES $C^{18}H^{6}O^{10}$.

III

ACIDES $C^{20}H^{8}O^{10}$.

IV

ACIDES $C^{22}H^{10}O^{10}$.

V

ACIDES $C^{24}H^{12}O^{10}$.

VI

ACIDES $C^{26}H^{14}O^{10}$ ET $C^{32}H^{20}O^{10}$.

CHAPITRE VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{10}$.

CHAPITRE IX

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{10}$.

I

II

ACIDES $C^{26}H^{10}O^{10}$.

III

ACIDES $C^{30}H^{14}O^{10}$.

IV

ACIDES $C^{32}H^{16}O^{10}$.

V

CHAPITRE X

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{28}H^{10}O^{10}$.

II

III

ACIDES $C^{32}H^{14}O^{10}$.

IV

ACIDES $C^{34}H^{16}O^{10}$.

V

ACIDES $C^{38}H^{20}O^{10}$.

VI

CHAPITRE XI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{10}$.

I

ACIDES $C^{30}H^{10}O^{10}$.

II

ACIDES $C^{32}H^{12}O^{10}$.

III

ACIDES $C^{34}H^{14}O^{10}$.

IV

ACIDES $C^{38}H^{18}O^{10}$, $C^{66}H^{30}O^{10}$ et $C^{86}H^{68}O^{10}$.

CHAPITRE XII

ACIDES PAUVRES EN HYDROGÈNE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{10}$.

I. — **Acides** $C^{30}H^{8}O^{10}$.

II. — **Acides** $C^{32}H^{10}O^{10}$.

III. — Acides $C^{36}H^{14}O^{10}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^{10}$.

I. — Acides $C^{36}H^{12}O^{10}$.

II. — Acides $C^{40}H^{16}O^{10}$.

III

IV. — Acides $C^{48}H^{24}O^{10}$.

V. — Acides $C^{88}H^{64}O^{10}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{10}$.

I. — **Acides** $C^{40}H^{14}O^{10}$.

II. — **Acides** $C^{42}H^{16}O^{10}$.

IV

ACIDES $C^{2n}-H^{2n-30}O^{10}$.

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-36}O^{16}$.

ACIDES A DOUZE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

CHAPITRE PREMIER

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{10}H^{10}O^{12}$.

II

ACIDES $C^{12}H^{12}O^{12}$.

III

ACIDES $C^{14}H^{14}O^{12}$.

IV

ACIDES $C^{16}H^{16}O^{12}$.

V

ACIDES $C^{52}H^{52}O^{12}$.

CHAPITRE II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{6}H^{4}O^{12}$.

II

ACIDES $C^8H^6O^{12}$.

Acides tartriques.

III

ACIDES $C^{10}H^8O^{12}$.

IV

ACIDES $C^{12}H^{10}O^{12}$.

V

ACIDES $C^{14}H^{12}O^{12}$.

VI

ACIDES $C^{16}H^{14}O^{12}$.

VII

ACIDES $C^{18}H^{16}O^{12}$.

VIII

ACIDES $C^{60}H^{58}O^{12}$.

CHAPITRE III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{12}$; $C^{2n}H^{2n-6}O^{12}$ et $C^{2n}H^{2n-8}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{12}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{12}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{12}$.

CHAPITRE IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{12}H^{2}O^{12}$.

II

ACIDES $C^{14}H^{4}O^{12}$.

III

ACIDES $C^{16}H^{6}O^{12}$.

III

ACIDES $C^{20}H^8O^{12}$.

CHAPITRE VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{12}$; $C^{2n}H^{2n-16}O^{12}$ et $C^{2n}H^{2n-18}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{12}$.

I. — **Acides** $C^{22}H^8O^{12}$.

II. — **Acides** $C^{24}H^{10}O^{12}$.

III. — **Acides** $C^{28}H^{14}O^{12}$.

IV. — **Acides** $C^{30}H^{16}O^{12}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{12}$.

I. — **Acides** $C^{22}H^6O^{12}$.

II. — **Acides** $C^{24}H^8O^{12}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{12}$.

I. — **Acides** $C^{22}H^{4}O^{12}$.

II. — **Acides** $C^{28}H^{10}O^{12}$.

III. — **Acides** $C^{32}H^{14}O^{12}$.

IV. — **Acides** $C^{36}H^{18}O^{12}$.

CHAPITRE VII

ACIDES A DOUZE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE PAUVRES EN HYDROGÈNE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{12}$.

I. — **Acides** $C^{32}H^{12}O^{12}$.

II. — **Acides** $C^{36}H^{16}O^{12}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{12}$.

I. — **Acides** $C^{30}H^{8}O^{12}$.

II. — **Acides** $C^{32}H^{10}O^{12}$.

III. — **Acides** $C^{34}H^{12}O^{12}$.

IV. — **Acides** $C^{36}H^{14}O^{12}$.

V. — **Acides** $C^{38}H^{16}O^{12}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^{12}$.

I. — **Acides** $C^{32}H^{8}O^{12}$.

II. — **Acides** $C^{40}H^{16}O^{12}$.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{12}$.

I. — **Acides** $C^{40}H^{14}O^{12}$.

II. — **Acides** $C^{44}H^{18}O^{12}$.

III. — **Acides** $C^{46}H^{20}O^{12}$.

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-30}O^{12}$.

Acides $C^{50}H^{20}O^{12}$.

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-32}O^{12}$.

Acides $C^{48}H^{16}O^{12}$.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-50}O^{12}$.

Acides $C^{92}H^{42}O^{12}$.

ACIDES A QUATORZE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

CHAPITRE PREMIER

ACIDES DE LA SÉRIE GRASSE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{14}$.

I. — **Acides** $C^{12}H^{12}O^{14}$.

II. — **Acides** $C^{14}H^{14}O^{14}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{14}$.

I. — **Acides** $C^{10}H^{8}O^{14}$.

II. — **Acides** $C^{12}H^{10}O^{14}$.

III. — **Acides** $C^{14}H^{12}O^{14}$.

IV. — **Acides** $C^{20}H^{18}O^{14}$.

V. — **Acides** $C^{22}H^{20}O^{14}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{14}$.

I. — **Acides** $C^{10}H^{6}O^{14}$.

II. — Acides $C^{12}H^8O^{14}$.

III. — Acides $C^{14}H^{10}O^{14}$.

IV. — Acides $C^{16}H^{12}O^{14}$.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{14}$.

I. — Acides $C^{12}H^6O^{14}$.

II. — Acides $C^{16}H^{10}O^{14}$.

III. — Acides $C^{18}H^{12}O^{14}$.

CHAPITRE II

ACIDES DE LA SÉRIE AROMATIQUE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{14}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{14}$.

I. — Acides $C^{14}H^{4}O^{14}$.

II. — Acides $C^{16}H^{6}O^{14}$.

III. — Acides $C^{20}H^{10}O^{14}$.

IV. — Acides $C^{28}H^{18}O^{14}$.

V. — Acides $C^{52}H^{42}O^{14}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{14}$.

I. — Acides $C^{18}H^{6}O^{14}$.

II. — Acides $C^{24}H^{12}O^{14}$.

III. — Acides $C^{36}H^{24}O^{14}$.

IV. — Acides $C^{50}H^{38}O^{14}$.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{14}$.

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{14}$.

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{14}$.

I

II. — **Acides** $C^{28}H^{10}O^{14}$.

III. — **Acides** $C^{32}H^{14}O^{14}$.

IV. — **Acides** $C^{34}H^{16}O^{14}$.

V. — **Acides** $C^{36}H^{18}O^{14}$.

VI. — **Acides** $C^{38}H^{20}O^{14}$.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{14}$.

VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{14}$.

IX

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{14}$.

X

ACIDES $C^{2n}H^{2n-30}O^{14}$.

XI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-50}O^{14}$.

ACIDES A SEIZE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

CHAPITRE PREMIER

SÉRIE GRASSE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{16}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{16}$.

I. — Acides $C^8H^6O^{16}$.

II. — Acides $C^{12}H^{10}O^{16}$.

III. — Acides $C^{18}H^{16}O^{16}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{16}$.

I. — ACIDES $C^{10}H^6O^{16}$.

II. — **Acides** $C^{12}H^{8}O^{16}$.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{10}$.

. . . .

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{16}$.

Acides $C^{32}H^{24}O^{16}$.

CHAPITRE II

SÉRIE AROMATIQUE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{16}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{16}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{16}$.

I. — Acides $C^{20}H^{6}O^{16}$.

. . . .

II. — Acides $C^{24}H^{10}O^{16}$.

III. — ACIDES $C^{28}H^{14}O^{16}$.

IV. — Acides $C^{56}H^{36}O^{16}$.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{16}$.

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{16}$.

Acides $C^{28}H^{10}O^{16}$.

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{16}$.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{16}$.

VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{16}$.

IX

ACIDES $C^{2n}H^{2n-28}O^{16}$.

ACIDES A DIX-HUIT ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

CHAPITRE PREMIER

ACIDES DE LA SÉRIE GRASSE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^{18}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{18}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{18}$.

CHAPITRE II

SÉRIE AROMATIQUE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{18}$.

Acides $C^{28}H^{18}O^{18}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{18}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{18}$.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{18}$.

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{18}$.

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{18}$.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^{18}$.

ACIDES A VINGT ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

I

SÉRIE GRASSE.

II

SÉRIE AROMATIQUE.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{2}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{20}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{20}$.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{20}$.

V

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{20}$.

VI

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^{20}$.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^{20}$.

VIII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-42}O^{20}$.

ACIDES A VINGT-QUATRE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{24}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^{24}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{24}$.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{24}$.

V

ACIDE $C^{2n}H^{2n-20}O^{24}$.

ACIDES A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS D'OXYGÈNE

ACIDES NON CLASSÉS

ADDITIONS

RECHERCHES SUR L'ACIDE ISOSACCHARIQUE.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

14582. — Imprimeries réunies, rue Mignon, 2, Paris.